Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 2

ФЕВРАЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1956

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

Б. В. НЕКРАСОВ

НЕОБЫЧНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

Доклад на общем собрании Отделения химических наук АН СССР 27 октября 1955 г.

Как известно, при классической трактовке под валентностью данного элемента понимается только число валентных (обычно — ковалентных) связей, образуемых его атомом с другими атомами в молекулах. Однако в неорганическую химию уже давно и прочно вошли также понятия положительной и отрицательной валентности, численно характеризующие условно принимаемую степень окисления данного атома в химическом соединении. Одно из этих пониманий не всегда совпадает с другим. Примером может служить молекула перекиси водорода H—O—O—H, где кислород двухвалентен в первом смысле и отрицательно одновалентен — во втором. При рассмотрении излагаемого ниже материала имеются в виду именно степени окисления соответствующих элементов.

Изучение производных, отвечающих необычным степеням окисления химических элементов вообще и металлов, в частности, за последние годы заметно усилилось. Часть полученных при этом результатов представляет значительный интерес с различных точек зрения. В настоящем докладе нет, конечно, возможности даже мельком остановиться на всех относящихся сюда достижениях, поэтому ниже затрагиваются лишь некоторые отдельные металлы.

Пожалуй, наиболее интересным с теоретической стороны является открытие и затем получение производных *отрицательно одновалентного рения*. Эта столь характерная для *галоидов* степень окисления —1, ни разу явно не проявлявшаяся ни у одного металла, была впервые обнаружена в 1937 г. [1], как результат восстановления перрената калия амальгамированным цинком по реакции

$$KReO_4 + 4Zn + 5H_2SO_4 \rightarrow HRe + 4ZnSO_4 + KHSO_4 + 4H_2O,$$

проводившейся в очень разбавленном растворе на холоду и при полном исключении воздуха. Полученный раствор легко восстанавливал соли серебра и меди до металла, а наличие в нем именно $\overset{-1}{Re}$ было установлено оксидиметрически.

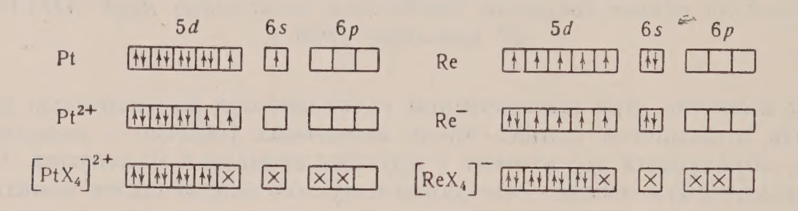
Проведенные в дальнейшем исследования ряда авторов [2] вполне подтвердили первоначально полученные результаты, но ни ренистый водород, ни какая-либо его соль до самого последнего времени выделены не были.

Первая трактовка электронного строения рения при необычной для него степени окисления —1 была предложена в 1942 г. Лингеном [2], считавшим, что переход от нейтрального атома Re к иону Re^- сопровождается следующим изменением структуры внешних электронных слоев:

	5d	6s	6p
Re	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	□ □ □
Re^-	□ □ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓

Такой массовый перевод электронов с уровня $5d$ на уровень $6p$ требует, однако, громадной энергии возбуждения, а потому крайне мало вероятен.

Другая трактовка была предложена в 1947 г. Полингом [3], который исходил из изоэлектронности ионов Pt^{2+} и Re^{-}. Так как для двухвалентной платины характерно существование в виде комплексных соединений с координационным числом четыре при гибридизации типа dsp^2, ион Re^- должен быть — по Полингу — стабилизован четырьмя аддендами (каковыми в растворе являются, вероятно, молекулы воды) и иметь форму квадрата. Построению Полинга соответствуют следующие схемы распределения электронов во внешних слоях:



Из этих схем видно, что сами по себе изоэлектронные ионы Pt^{2+}и Re^- структурно не однотипны, но однотипность их электронного строения может быть достигнута (если она вообще достигается) путем координационного присоединения четырех аддендов. Как следствие из рассматриваемых представлений вытекает, что и самый гидрид рения и все его производные могут существовать только в форме комплексных соединений, чем они принципиально отличаются от галоидоводородов и их солей.

Очевидно, что для проверки этих представлений необходимо прежде всего выделить какой-либо ренид в индивидуальном состоянии. Произведенная в 1950 г. попытка получения ренида таллия [4] успехом не увенчалась, но в 1952 г. путем восстановления $KReO_4$ металлическим калием в водно-этилендиаминовой среде ($\sim$10% воды) под азотом был получен белый осадок твердого ренида калия в смеси с KOH [5]. Применив экстракцию едкого кали изопропиловым спиртом, в 1954 г. удалось получить [6] серый осадок приблизительно состава $KRe \cdot 4H_2O$ (с примесью лишь $\sim$5% KOH). Авторы установили, что вещество это слабо парамагнитно и считают для него вероятной предложенную Полингом структуру. Интересно, что содержащий KRe раствор может быть, повидимому, получен также путем обработки водой (под уменьшенным давлением и в отсутствие воздуха) продукта непосредственного взаимодействия калия с рением при нагревании [7].

Несколько ранее — в 1953 г. — из водного раствора, содержавшего продукт восстановления $KReO_4$ металлическим литием, был путем последовательной кристаллизации выделен (повидимому, в виде гидрата) легко растворимый в воде белый кристаллический ренид лития [7]. Его структурное исследование не производилось, но установлено, что в атмосфере азота LiRe вполне устойчив и сам по себе и в щелочных водных растворах, тогда как на воздухе медленно окисляется. В солянокислой среде он быстро восстанавливает $BiCl_3$ до металла, в щелочной среде подобным же образом восстанавливает TlOH, а перманганатом в кислой среде количественно окисляется до перрената.

Приведенные выше данные подтверждают кислотный характер невыделенного в индивидуальном состоянии ренистого водорода. Возникает вопрос, у каких еще металлов можно скорее всего ожидать существование подобных соединений. Наиболее естественно напрашивается мысль о непосредственных аналогах рения — технеции и марганце. Однако за счет лантанидного сжатия эффективное положительное поле в

атоме рения должно быть сильнее, чем в атомах Tc и Mn, т. е. тенденция к присоединению последними электрона должна быть выражена слабее.

С точки зрения возможности получения в индивидуальном состоянии аналогичного галоидоводородам гидрида более перспективным представляется сосед рения по периоду — вольфрам. Действительно, как схематически показано ниже, возникновение ковалентной связи с водородом рения требует возбуждения его атома, тогда как в случае вольфрама необходимость такого возбуждения отпадает (причем его $5d$-подгруппа остается заполненной ровно наполовину).

	$5d$	$6s$
Re	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓
Re*	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑
ReH	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	H

	$5d$	$6s$
W	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑
WH	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	H

Можно отметить также, что эффективное положительное поле в атоме вольфрама сильнее, чем в атоме рения, как это следует из значений их первых ионизационных потенциалов — соответственно 8,0 и 7,8 V (тогда как у марганца лишь 7,4 V). Было бы интересно попытаться получить гидрид HW и его производные, используя опыт, уже накопленный при работах по гидриду рения.

Аналог рения — марганец, равно как его соседи по периоду — хром и железо, относятся к наиболее обычным элементам, химия которых, казалось бы, давно и хорошо изучена. Однако за последние годы был выполнен ряд интересных работ, по-новому осветивших некоторые степени окисления этих металлов. В приводимом ниже сопоставлении те степени окисления, которые могут считаться необычными, подчеркнуты:

Cr	0	<u>+1</u>	+2	+3	<u>+4</u>	<u>+5</u>	+6
Mn	<u>0</u>	<u>+1</u>	+2	+3	+4	<u>+5</u>	+6
Fe	0	<u>+1</u>	+2	+3	<u>+4</u>	<u>+5</u>	+6

Если для хрома и железа степень окисления нуль была представлена простейшими карбонильными производными — $Cr(CO)_6$ и $Fe(CO_5)$ — уже давно, то синтезировать карбонил марганца удалось лишь в 1954 г. [8]. Летучие золотисто-желтые кристаллы $[Mn(CO)_5]_2$ были получены взаимодействием суспензии MnJ_2 в эфире с металлическим магнием под давлением CO в 2000 атм. при комнатной температуре. По своему составу (и строению) соединение это аналогично полученному еще в 1941 г. [9] карбонилу рения.

В качестве перехода от Mn^0 к Mn^{+1} можно рассматривать полученное в 1953 г. [10] бледно желтое соединение состава $K_{11}Mn_2(CN)_{12} \cdot 2NH_3$ или $K_5[Mn(CN)_6] \cdot K_6[Mn(CN)_6] \cdot 2NH_3$, осаждающееся при восстановлении металлическим калием раствора красного $K_3[Mn(CN)_6]$ в жидком аммиаке. Состав осадка устанавливался на основании результатов анализа и оксидиметрического определения (по восстановлению Ag^+ в аммиачном растворе). Как и следовало ожидать, полученное соединение парамагнитно (один непарный электрон Mn^0), но вместо теоретического значения 1,73 магнетона для него было экспериментально найдено лишь 1,25 магнетона, что авторы объясняют частичным окислением осадка. Такое объяснение весьма правдоподобно, однако еще более вероятно, что полученное вещество является не определенным стехиометрическим соединением, а имеющим переменный состав продуктом «недовосстановления» исходного комплексного цианида. Если это так, то при соответствующем изменении условий можно надеяться получить непосредственно $K_6[Mn(CN)_3]$

и тем самым не только дополнительно подтвердить существование соединений Mn^{o}, но и увеличить число предсказанных в 1940 г. Ормонтом [11] «цианилов», первыми из которых были в 1942 и 1943 гг. синтезированы имеющие общую формулу $K_4[Э(CN)_4]$ производные никеля [12] и палладия [13].

Не совсем ясно обстоит для марганца и вопрос со степенью окисления +1. Еще в 1927 г. [14] из подвергавшегося энергичному восстановлению (порошком алюминия в атмосфере водорода) фиолетового водного раствора $K_4[Mn(CN)_6]$ были выделены бесцветные кристаллы, которым на основании элементарного анализа и оксидиметрического определения отвечала формула $K_5[Mn(CN)_6]$. Соединение такого состава, подобно $K_4[Fe(CN)_6]$, должно быть диамагнитным, но в 1940 г. установлено [15], что оно обладает довольно значительным магнитным моментом (не менее 1,04 магнетона). Повидимому, магнитному исследованию подвергались уже более или менее окисленные продукты. Другим производным Mn^{+1} можно считать полученный в 1954 г. [8] взаимодействием карбонила марганца с иодом $Mn(CO)_5J$, который представляет собой рубиново-красные кристаллы, легко окисляющиеся на воздухе.

Производное положительно одновалентного хрома было впервые получено лишь в 1952 г. в форме комплексного соединения с α,α'-дипиридилом [16] путем восстановления красного раствора $[CrDipy_3](ClO_4)_2$ (порошком магния, цинковой пылью или амальгамой натрия). При этом образовывался не растворимый в воде и очень легко окисляющийся на воздухе сине-черный порошок состава $[CrDipy_3]ClO_4$. Магнитное исследование дало для него 2,0—2,1 магнетона, что близко к теоретически ожидаемому значению 1,73 магнетона (расхождение обусловлено, повидимому, частичным окислением). В том же 1952 г. были проведены опыты восстановления желтого раствора $K_3[Cr(CN)_6]$ в жидком аммиаке металлическим калием, причем образовывался темнокоричневый осадок, определение восстановительной активности которого (по восстановлению Ag^+) указывало на наличие в нем положительно одновалентного хрома. Работа эта, выполненная Колтоном, пока не опубликована и о ней имеется лишь упоминание в статье других авторов [17].

Производные железа с видимой степенью окисления +1 уже давно известны в форме различных нитрозных комплексов, например $Na_4[Fe(CN)_5NO]$. Образование некоторых из них сопровождается заметным выделением тепла. Так идет, например, реакция по уравнению:

$$2FeJ_2 + 4NO \rightarrow 2Fe(NO)_2J + J_2.$$

Получающееся черно-коричневое соединение возгоняется без разложения (но очень неустойчиво по отношению к воде и воздуху). Магнитные свойства данного нитрозо-комплекса не изучались, но некоторые другие соединения этого типа оказались диамагнитными, между тем как и Fe^{+1} и нейтральные молекулы NO содержат непарные электроны. Такова, в частности, красная соль простейшей формулы $K[Fe(NO)_2S]$, которая по данным рентгеноструктурного анализа является димерной, причем ион $[(NO)_2FeS_2Fe(NO)_2]^{-2}$ представляет собой два тетраэдра с общим ребром из атомов серы, атомами железа в центрах и молекулами NO по внешним углам. Учитывая принципиальную возможность функционирования NO в качестве не только нейтральной молекулы, но также положительного иона NO^+ и отрицательного иона NO^-, приходится признать, что вопрос об истинной степени окисления железа в его нитрозных производных остается пока открытым и требует дальнейшего изучения.

Цианистый комплекс положительно одновалентного железа образуется, повидимому, при электролитическом восстановлении раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ в присутствии избытка цианистого калия [18], но выделить его не удалось. Наиболее простое по составу производное Fe^{+1} было по-

лучено в 1940 г. [19] путем медленно проводимого последовательного термического разложения (в токе CO_2) карбонил-иодида двухвалентного железа по схеме:

$$Fe(CO)_4J_2 \rightarrow Fe(CO)_2J_2 \rightarrow Fe(CO)_2J \rightarrow FeJ.$$

Конечный продукт представлял собой очень неустойчивый яркокрасный порошок; выход его составлял лишь несколько миллиграммов и подробнее он не изучался. Как следует из изложенного выше, существование производных Fe^{+1} пока убедительно не доказано.

Несколько лучше, но тоже не вполне ясно, обстоит вопрос с производными Fe^{+4}. Еще в начале текущего столетия [20] накаливанием смесей $Fe(OH)_3$ с гидроокисью бария (или стронция) в токе кислорода были получены черные аморфные порошки, судя по результатам анализов состоявшие в основном из $BaFeO_3$. Дальнейшему изучению эти «перферриты» подверглись лишь в 1952 г. [21], когда некоторые относящиеся сюда мета- и ортопроизводные — $BaFeO_3$, Li_2FeO_3, Ba_2FeO_4 и Sr_2FeO_4 — удалось получить в индивидуальном состоянии, притом исходя из производных, не только трехвалентного, но и шестивалентного железа. Было выяснено в частности, что при хранении красного $BaFeO_4$ он с отщеплением кислорода самопроизвольно превращается в черный $BaFeO_3$. Другие полученные «перферриты» также представляют собой микрокристаллические черные порошки. Рентгеноструктурный анализ Ba_2FeO_4 показал, что соединение это кристаллизуется однотипно с Ba_2TiO_4, чем дополнительно к элементарному анализу и оксидиметрическому определению обосновывается четырехвалентность железа. Однако результаты исследования магнитных свойств перечисленных веществ [21] до сих пор не опубликованы. Следует также отметить, что ни в простых, ни в комплексных соединениях с фтором такая валентность железа не реализуется [22]. Приведенные выше соли остаются таким, образом, единственными известными пока производными Fe^{+4}.

В случае хрома отвечающий степени окисления +4 фторид CrF_4 был получен действием фтора на CrF_3 при 400° еще в 1941 г. [23]. Он представляет собой довольно летучее коричневое аморфное вещество, расплывающееся во влажном воздухе и разлагаемое водой на производные трех- и шестивалентного хрома. Аналогичный по составу твердый коричневый хлорид $CrCl_4$, выделенный в 1942 г. [24] «закалкой» высокотемпературного равновесия в газовой фазе, при обычных условиях быстро распадается по схеме: $2CrCl_4 \rightarrow 2CrCl_3 + Cl_2$. В 1949 г. [22] фторированием смеси $2KCl + CrCl_3$ был получен желтый комплексный фторид $K_2[CrF_6]$, по своей рентгенограмме [25] вполне аналогичный соответствующему желтому производному четырехвалентного марганца — $K_2[MnF_6]$.

Черная CrO_2, впервые полученная умеренным (не выше 400°) нагреванием $Cr(OH)_3$ на воздухе еще в 1906 г. [26], по данным проведенного в 1953 г. [27] магнитного исследования, действительно является производным Cr^{+4} [а не основным хроматом хрома — $(CrO)_2CrO_4$]. Бариевая и стронциевая соли отвечающей CrO_2 кислоты были получены лишь в 1952—1953 гг. [21]. Первая из них образуется при накаливании до приблизительно 800° смеси Cr_2O_3 с $Ba(OH)_2$ в токе азота по весьма интересной реакции:

$$Cr_2O_3 + 4Ba(OH)_2 \rightarrow 2Ba_2CrO_4 + H_2 + 3H_2O.$$

Интересно также, что соль стронция при аналогичных условиях не образуется; она была получена в токе азота по реакции:

$$SrCrO_4 + Cr_2O_3 + 5Sr(OH)_2 \rightarrow 3Sr_2CrO_4 + 5H_2O.$$

Обе соли представляют собой зеленые микрокристаллические порошки. Четырехвалентность хрома в них была подтверждена рентгеноструктур-

ными и магнитными данными. Из всего изложенного выше следует, что существование для хрома степени окисления +4 обосновывается довольно надежно.

Не менее обосновано и существование для хрома степени окисления +5. Еще в 1905—1907 гг. [28] путем частичного восстановления трехокиси хрома очень концентрированной соляной кислотой при охлаждении и в присутствии хлоридов K, Rb, Cs, NH_4 были выделены соответствующие гранатово-красные соли типа $M_2[CrOCl_5]$ и показано, что цезиевая соль дает смешанные кристаллы с аналогичной красной солью ниобия — $Cs_2[NbOCl_5]$. В 1951 г. [29] взаимодействием $K_2Cr_2O_7$ с BrF_3 был получен светлопурпурный $K[CrOF_4]$ (а также аналогичная соль серебра). Пятивалентным оказался хром по магнитным данным [30] и впервые полученных Шпитальским [31] красных перхроматах общей формулы M_3CrO_8 (где M — одновалентный металл). Образование следов очень летучего огненно-красного CrF_5 наблюдалось и в процессе фторирования трехфтористого хрома [23] и при термическом разложении $K_2[CrF_6]$ [25], но большие количества этого вещества пока не получены. Темнокоричневый Cr_2O_5 образуется, повидимому, в качестве промежуточного продукта при термическом разложении трехокиси хрома [32], однако в индивидуально охарактеризованном состоянии он не выделен. Напротив, отвечающие ему соли бария и стронция получены в 1952 г. [21] по схеме:

$$4\,Э\,CrO_4 + 2\,Э\,(OH)_2 \rightarrow 2\,Э_3\,(CrO_4)_2 + O_2 + 2H_2O$$

сплавлением исходных веществ при температурах ~800° в токе азота. Они представляют собой сине-черные мелко кристаллические порошки, не растворимые в воде, но легко разлагаемые кислотами на производные трех- и шестивалентного хрома. Результаты рентгеноструктурного и магнитного изучения соли бария подтвердили наличие в ней пятивалентного хрома [21].

Как показали исследования последних лет, степень окисления +5 для марганца в известных условиях довольно характерна. Хотя первое отвечающее ей по составу соединение — зеленая соль $Ba_3(MnO_4)_2 \cdot H_2O$ — было описано еще в 1904 г. [33], однако эта и немногие другие работы того же периода были затем настолько основательно забыты, что, например, в таких известных монографиях и руководствах, как книги Сиджвика [34] и Реми [35], степень окисления +5 для марганца вообще не упоминается. Интерес к ней возродился лишь в 1946 г., когда путем кристаллизации из концентрированного раствора едкого натра продукта взаимодействия при 500° MnO_2 и Na_2O_2 в расплавленном нитрите натрия удалось получить синие кристаллы состава $Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$, способные образовывать твердые растворы с Na_3PO_4, Na_3AsO_4 и Na_3VO_4 [36]. Наличие в них пятивалентного марганца было затем подтверждено исследованием их магнитных свойств [37]. Вещество это под действием воды претерпевает распад по реакции

$$2Na_3MnO_4 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + Na_2MnO_4 + 4NaOH$$

и более или менее устойчиво только в сильно щелочных растворах на холоду, когда приведенная реакция становится, повидимому, заметно обратимой [36]. В 1952—1953 гг. было установлено [21], что темнозеленые безводные соли — K_3MnO_4, Na_3MnO_4, $Ba_3(MnO_4)_2$, $Sr_3(MnO_4)_2$— могут быть получены, исходя и из солей марганцовистой кислоты (накаливанием их со щелочами в токе азота) и из двуокиси марганца (достаточно сильным накаливанием смеси ее со щелочами в токе кислорода). В 1954 г. взаимодействием $LiMnO_4$ с LiOH при 125° в токе кислорода был получен сине-зеленый Li_3MnO_4, а также детально изучены соответствующие соли натрия и калия [38]. Следует отметить, однако, что получить фтористые производные пятивалентного марганца не удается [25].

В отличие от хрома и марганца, для железа степень окисления +5 представителей пока не имеет. Если говорить о возможных путях синтеза подобных соединений, то наиболее перспективным представляется осторожное нагревание феррата с очень концентрированным раствором щелочи, когда можно ожидать протекания реакции по уравнению, например:

$$4Na_2FeO_4 + 4NaOH \rightarrow 4Na_3FeO_4 + O_2 + 2H_2O.$$

Если такой процесс вообще реализуем, то основная трудность будет заключаться в обеспечении достаточно «мягких» условий его протекания с тем, чтобы не допустить более глубокого восстановления железа.

Уже рассмотренный выше в качестве примера сравнительно небольшой материал показывает, что изучение необычных степеней окисления химических элементов дает результаты, интересные и важные с научно-познавательной точки зрения. В отдельных случаях эти результаты быстро приобретают и непосредственно прикладное значение. Хорошим примером может служить одновалентный алюминий (обзор производных которого был недавно опубликован [39]), начинающий играть существенную роль при разработке наиболее рационального режима выплавки этого металла [40]. Повидимому, можно ожидать, что работы по дальнейшему изучению необычных степеней окисления различных химических элементов разовьются в ближайшем будущем еще более интенсивно.

Поступило
4. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. F. Lundell, H. B. Knowles, Bur. Stand. J. Res. 18, 629 (1937).
2. O. Tomiček, F. Tomiček, Coll. Czech. Chem. Commun. 11, 626 (1939); J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc. 64, 1001, 2182 (1942); E. K. Mann, N. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 72, 3509 (1950); C. L. Rulfs, P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc. 73, 3284, 3287 (1951).
3. L. Pauling, Chem. Eng. News. 25, 2970 (1947).
4. C. L. Rulfs, P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc. 72, 3304 (1950).
5. E. Griswold, J. Kleinberg, J. B. Bravo, Science 115, 375 (1952).
6. J. B. Bravo, E. Griswold, J. Kleinberg, J. Phys. Chem. 58, 18 (1954).
7. A. Grosse, Z. Naturforschung 8b, 533 (1953).
8. E. O. Brimm, M. A. Lynch, W. J. Sesny, J. Am. Chem. Soc. 76, 3831 (1954).
9. W. Hieber, H. Fuchs, Z. anorg. Chem. 248, 256 (1941).
10. V. J. Christensen, J. Kleinberg, A. W. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 75, 2495 (1953).
11. Б. Ф. Ормонт, Acta physicochim. URSS 12, 759 (1940).
12. J. W. Eastes, W. M. Burgess, J. Am. Chem. Soc. 64, 1187 (1942).
13. J. J. Burbage, W. C. Fernelius, J. Am. Chem. Soc. 65, 1484 (1943).
14. W. Manchot, H. Gall, Ber. 60, 191 (1927); 61, 1135 (1928).
15. N. Goldenberg, Trans. Faraday Soc. 36, 1847 (1940).
16. Fr. Hein, S. Herzog, Z. anorg. Chem. 67, 337 (1952).
17. A. W. Dawidson, J. Kleinberg, J. Phys. Chem. 57, 574 (1953).
18. W. D. Treadwell, D. Huber, Helv. 26, 10 (1943).
19. W. Hieber, H. Lagally, Z. anorg. Chem. 245, 295 (1940).
20. W. Eidmann, L. Moeser, Ber. 36, 2291 (1903); L. Moeser, H. Borck, Ber. 42 4279 (1909).
21. R. Scholder, Z. Elektrochem. 56, 879 (1952); Z. ang. Chem. 65, 240 (1953).
22. W. Klemm, E. Huss, Z. anorg. Chem. 258, 221 (1949).
23. H. Wartenberg, Z. anorg. Chem. 247, 135 (1941); 249, 100 (1942).
24. H. Wartenberg, Z. anorg. Chem. 250, 122 (1942).
25. E. Huss, W. Klemm, Z. anorg. Chem. 262, 25 (1950).
26. W. Manchot, R. Kraus, Ber. 39, 3512 (1906).
27. С. М. Ария, С. А. Щукарев и В. Б. Глушкова, ЖОХ 23, 1241 (1953).
28. R. F. Weinland, W. Fridrich, Ber. 38, 3784 (1905); R. F. Weinland, M. Fiederer, Ber. 39, 4042 (1906); 40, 2090 (1907).
29. A. G. Sharpe, A. A. Woolf, J. Chem. Soc. 1951, 798.

30. K. G l e u, Z. anorg. Chem. **204**, 67 (1932); K. T. T j a b b e s, Z. anorg. Chem. **210**, 385 (1933); W. K l e m m, H. W e r t h, Z. anorg. Chem. **216**, 127 (1933).
31. E. S p i t a l s k y, Ber. **43**, 3187 (1910).
32. Ф. И. В а с е н и н, ЖОХ **17**, 450 (1947). O. G l e m s e r, V. H a u s c h i l d, F. T r ü p e l, Naturwissenschaften **40**, 317 (1953).
33. V. A u g e r, M. B i l l y, C. r. **138**, 500 (1904).
34. N. V. S i d g w i c k, The Chemical Elements and their Compounds, Oxford, 1950.
35. H. R e m y, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., Leipzig, 1954.
36. H. L u x, Z. Naturforschung **1**, 281 (1946); D. G. L e v y, Gazz. chim. ital. **79**, 630 (1949).
37. W. K l e m m, Z. ang. Chem. **63**, 398 (1951).
38. R. S c h o l d e r, D. F i s c h e r, H. W a t e r s t a d t, Z. anorg. Chem. **277**, 234 (1954).
39. Дж. П. М а к - Г и р, Усп. хим. **22**, 499 (1953).
40. А. И. Б е л я е в, Цветные металлы **1953**, № 6.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

О. В. КРЫЛОВ и С. З. РОГИНСКИЙ

О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ

Активными катализаторами окисления водорода являются благородные металлы: платина, палладий, рутений и другие, а также некоторые неблагородные переходные металлы (в виде простых тел): никель, железо, медь, молибден, вольфрам. Ряд исследователей, изучавших эту реакцию, отмечает, что благородные металлы (платина, палладий, осмий, иридий, рутений, родий) по активности на несколько порядков превосходят неблагородные металлы [1,2]. Для последних количественное исследование окисления на металлических поверхностях затруднительно из-за образования оксидных пленок. Еще в старых работах 1920—1930 гг. [1,3—6] было показано, что по отношению к этой реакции окисные пленки, образующиеся на неблагородных металлах в виде объемной фазы, значительно уступают по активности соответствующему металлу. При действии кислорода на благородные металлы происходит его хемосорбция без образования фазовых окислов. Это не исключает возможности появления в определенных условиях под действием каталитической реакции окислов на поверхности благородного металла [7].

Основные кинетические закономерности окисления водорода на платине сводятся к следующему: 1) неактивная платина активируется кислородом или смесью водорода с кислородом, в результате чего достигает постоянной устойчивой активности [8—14]; 2) в большом интервале температур (от — 100 до +200°) и давлений (0,01—5 мм) скорость реакции пропорциональна давлению кислорода и обратно пропорциональна корню квадратному из давления водорода [8—11]:

$$-\frac{dp}{dt}=k\frac{p_{O_2}}{\sqrt{p_{H_2}}} \qquad (1)$$

3) при давлениях, близких к атмосферному, скорость реакции пропорциональна давлению кислорода и почти не зависит от давления водорода [2, 13]; 4) при температурах выше 200° возможен выход реакции с поверхности в объем [15—17]; эта температурная граница повышается с понижением давления, 5) хемосорбированный кислород заметно не реагирует с водородом, находящимся в газовом объеме при низких температурах [9, 18, 19]; с повышением температуры эта реакция делается заметной; 6) адсорбированный водород обратимо отравляет активные центры платины; воздействие реакционной смеси после некоторого периода индукции быстро снимает отравление [9,10].

В основных чертах сходно ведут себя и другие благородные металлы. Сходство кинетики и других особенностей каталитической реакции на разных благородных металлах делает вероятным наличие единого механизма. Мы исследовали его подробно на примере платины [7—9]. Этот пример особенно интересен, ибо, как показывает опыт, поведение массивной платины, платины, нанесенной на носитель и тонкослойной пленки одинаково [8].

При рассмотрении механизма окисления водорода на платине будем исходить из доказанного ранее положения о поглощении кислорода, как необходимом условии создания высокоактивной каталитической поверхности благородного металла [9]. Зависимость каталитической активности от содержания кислорода в платине при не слишком больших содержаниях кислорода близка к линейной. Активирующее действие гремучей смеси также обусловлено в основном поглощением кислорода металлом [7].

В качестве основной отправной гипотезы, предположим, что главным препятствием к вступлению кислорода в реакцию с водородом является легкость его перехода в неактивное состояние — прочная сорбция, приводящая, в случае неблагородных металлов, к образованию фазовых окислов по механизму, установленному Вагнером [20], Моттом [21] и др. Для благородных металлов это неактивное состояние мы будем отождествлять с прочной высокотемпературной сорбцией кислорода. Кислород, входящий в это поверхностное соединение, прочно связан с металлом, не восстанавливается водородом, но активирует металл по отношению к реакции окисления водорода.

Ряд исследователей [22—24], основываясь на данных по работе выхода из платины, покрытой кислородом, считает, что адсорбированный кислород находится на поверхности платины в виде атомных ионов O^- или O^{--}. Имеется ряд косвенных данных о возможности образования O_2^-. Во всяком случае, авторы различных работ единодушно приписывают поглощенному кислороду отрицательный заряд. Естественно думать, что в образовании этих ионов O^-, O^{--} или O_2^- на поверхности платины принимают участие $6s$-электроны платины, являющиеся основными носителями ее электропроводности. Захват части s-электронов должен вызывать переход в свободное состояние части d-электронов, результатом чего будет появление свободных мест в d-зоне платины. Роль d-электронов в катализе подчеркивалась одним из авторов еще в 1934 г. [25].

Адсорбция водорода на массивной платине, по нашим и литературным данным [9, 12, 19], при температурах, близких к комнатной, незаметна. На дисперсной платине, нанесенной на носитель, адсорбция водорода заметна и имеет активированный характер [26]. Об этом же говорят ререзультаты изучения влияния водорода на работу выхода электрона с поверхности платины [27], При таких особенностях адсорбции кислорода и водорода на металле возможно несколько объяснений наблюдавшихся нами кинетических уравнений:

1. При вхождении в переходный комплекс одного лишь кислорода кинетическое уравнение имеет вид:

$$W = k_{H_2} \cdot [O_2], \tag{2}$$

где k зависит от $[H_2]$ из-за отравляющего действия последнего. Зависимость, выраженная уравнением (1), может отражать отравление активной части поверхности металла, состоящей из участков с одинаковыми свойствами, водородом, диссоциирующим при адсорбции на атомы (вариант 1а). Число активных центров, свободных для воздействия с O_2:

$$N_{\text{акт. своб}} = \frac{N_{0\,\text{акт.}}}{1 + ap^{1/2}}, \tag{3}$$

где a—константа; p— давление газа. При $ap^{1/2} \gg 1$ получаем нужную нам зависимость *.

* В этом случае a, кроме обычного адсорбционного коэффициента $a = a_0 e^{+\alpha Q}$, включает еще множитель $K_{\text{дисс}}$.

Сходный результат может быть получен и для неоднородной поверхности при помощи уравнений статистической теории отравления [28, 29] (вариант 1б). В этом случае физический смысл показателя степени при p иной, и этот показатель может быть как меньше, так и больше 0,5. Точность определения его, по нашим данным, составляет $\pm 0{,}1$. В обоих случаях, с точки зрения обычных представлений, используется модель неоднородной поверхности, но при первом варианте распределение активных участков имеет дискретный характер, а при втором варианте — широкий характер.

2. Постулируемый состав активированного комплекса не является единственно возможным. Обязательно только вхождение в комплекс недиссоциированной молекулы или иона кислорода. Можно было бы, например, допустить вхождение в состав переходного комплекса адсорбированных атомов водорода, концентрация которых пропорциональна $[H_2]^{1/2}$, при отравляющем действии, пропорциональном $[H_2]^{-m}$. При этом в случае однородной поверхности (по активным центрам) источником торможения пришлось бы считать недиссоциированную молекулу водорода, что представляется мало вероятным (вариант 2а). В случае неоднородной поверхности (вариант 2б) пришлось бы допустить вхождение $[H_2]$ в знаменатель с дробным показателем m, не сильно отличающимся от единицы,

$$W = k_0 \frac{N_0}{[H_2]^m} \cdot [O_2]\,[H_2]^{1/2}. \qquad (4)$$

В настоящее время сделать окончательный выбор между вариантами 1а, 1б и 2б не представляется возможным. Ответ на этот вопрос могли бы дать опыты по окислению водорода с применением изотопов водорода и кислорода. В случае переходного комплекса, не содержащего водорода, кинетический изотопный эффект при замене H_2 на D_2 и T_2 должен отсутствовать, и, напротив, следует ожидать заметного кинетического эффекта при переходе от $O_2^{16} + O_2^{18}$ к $O^{16}\,O^{18}$. Имеющиеся в литературе старые данные Тухольского [17] по влиянию замены H_2 на O_2 на скорость реакции на Pd не вполне однозначны. До появления уточненных данных по этому вопросу правильно рассматривать обе возможности.

На основании всего изложенного первые стадии окисления водорода на платине, включающие также процесс активации, можно написать с большой вероятностью следующим образом:

1) Активация платины кислородом (необратимая):

$$Pt + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow Pt\,(O) \equiv Pt^{(O)}.$$

2) Адсорбция водорода на активных центрах (возможно, с образованием ионов):

$$Pt^{(O)} + {}^1/_2\,H_2 \rightleftarrows Pt^{\pm\,(O)} \ldots H^{\mp}.$$

3) Активация кислорода — начальная стадия собственно каталитической реакции, вероятно являющаяся лимитирующей стадией:

$$Pt^{(O)} + O_2 \rightarrow Pt^{+\,(O)} \ldots O_2^{-}$$

Для выяснения дальнейших стадий необходима постановка специальных исследований. Предложенные ниже схемы гипотетичны, и, несомненно, в деталях могут претерпеть в дальнейшем значительные изменения; их общей чертой является участие в процессе заряженных частиц* и наличие

---

* «Ионы», фигурирующие в этих схемах, не аналогичны ионам в растворах и являются, повидимому, сильно поляризованными состояниями молекул и атомов.

прямых переходов электронов. Роль ионных механизмов в катализе за последнее время подчеркивалась рядом исследователей [24, 30]. Возможность ионных механизмов окисления водорода на платине вытекает из данных по кинетике окисления водорода на платине в растворе [31, 32] и из наличия ряда сходных закономерностей в случае реакции разложения перекиси водорода [33].

Напишем возможные нецепные стадии процессса:

$$4)\ O^{-}_{2\,адс} + H_2 \rightarrow O^{-}_{адс} + H_2O;$$

$$5)\ O^{-}_{адс} + H_2 \rightarrow H_2O$$

Другие варианты:

$$4а\ и\ 5а)\ O^{-}_{2\,адс} + H_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow H_2O + {}^1/_2\,O_2;$$

$$4б\ и\ 5б)\ O^{-}_{2\,адс} + H \rightarrow HO^{-}_{2\,адс} \xrightarrow{+H} H_2O + O^{-}_{адс};$$

$$4в\ и\ 5в)\ O^{-}_{адс} + H \rightarrow OH^{-}_{адс} \xrightarrow{+H^+} H_2O.$$

Ионные механизмы позволяют также допустить образование плоских цепей, например по следующим схемам:

$$4г)\ O^{-}_{2\,адс} + H_2 \rightarrow O^{-}_{адс} + H_2O;$$

$$O^{-}_{адс} + O_2 \rightarrow O^{-}_{3\,адс};$$

$$O^{-}_{3\,адс} + H_2 \rightarrow O^{-}_{2\,адс} + H_2O.$$

$$4д)\ O^{-}_{2\,адс} + H \rightarrow HO^{-}_{2\,адс} \xrightarrow{+H_2} H_2O + OH^{-}_{адс}\ и\ т.\ д.$$

При этом могут образоваться радикалы, дающие начало гомогенной цепной реакции («выход в объем»):

$$O^{-}_{2\,адс} + H_2 \rightarrow OH^{-}_{адс} + OH;$$

$$O^{-}_{адс} + H_2 \rightarrow H^{-}_{адс} + OH;$$

$$O^{-}_{2\,адс} + H \rightarrow HO^{-}_{2\,адс} \rightarrow HO_2;$$

$$O^{-}_{3\,адс} \rightarrow O_3\ и\ т.\ д.$$

Приведенные соображения, вероятно, справедливы и для других благородных металлов.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены основные результаты изучения кинетики окисления водорода на платине.

2. На основании большого количества экспериментальных данных предположено, что стадией, лимитирующей процесс окисления водорода на платине, является адсорбция кислорода без разрыва молекулы на атомы.

3. Кислород, вступивший в прочное поверхностное соединение с платиной, не восстанавливается водородом, но активирует платину по отношению к реакции окисления водорода.

4. Высказано предположение о дальнейших стадиях процесса окисления водорода на платине.

5. Закономерности окисления водорода на платине сохраняются для случая палладия и других благородных металлов, что делает вероятным наличие единого механизма. Некоторые стадии разобранного механизма, вероятно, справедливы и для неблагородных переходных металлов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Remy, H. Gönnigen, Z. anorg. Chem. **148**, 279 (1925).
2. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько и А. Г. Филиппова, ДАН **92**, № 2, 353 (1953).
3. F. E. Smith, J. Phys. Chem. **32**, 719 (1928).
4. R. N. Pease, H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **44**, 1637 (1922).
5. A. F. Benton, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2728 (1924).
6. D. L. Chapman, J. E. Ramsobottom, C. G. Trotman, Proc. Roy. Soc., A**124**, 478 (1929).
7. О. В. Крылов, С. З. Рогинский и И. И. Третьяков, ДАН **91**, 1353 (1953).
8. О. В. Крылов и С. З. Рогинский, ДАН **88**, 293 (1953).
9. О. В. Крылов, Диссертация ИФХ АН СССР, М., 1950.
10. С. З. Рогинский и В. С. Розинг, Уч. зап. ЛГУ, серия физ. наук **38**, вып. 5, 69 (1939).
11. С. З. Рогинский и В. С. Розинг, Сборник рефератов НИИ АН СССР за 1940 г., Л., 1941, стр. 116.
12. I. Langmuir, Trans. Faraday Soc. **17**, 621 (1922).
13. R. P. Donnely, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. **1929**, 1779.
14. P. Potvin, C. Ouellet, J. Phys. Chem. **44**, 235 (1940).
15. М. В. Поляков, Усп. хим. **17**, 35 (1948).
16. В. И. Гольданский, Усп. хим. **16**, 140 (1949).
17. T. Tucholsky, Z. phys. Chem. B**40**, 333 (1938).
18. М. Г. Слинько, Проблемы кинетики и катализа, 8, 148 (1955).
29. H. Reyschauer, Z. phys. Chem. B**26**, 399 (1934).
20. C. Wagner, Z. phys. Chem. B**26**, 25 (1934).
21. N. F. Mott, Trans. Faraday Soc. **35**, 1175 (1939).
22. B. M. W. Trapnell, Proc. Roy Soc. A**218**, 566 (1953).
23. R. Suhrmann, Z. Elektrochem. **56**, 351 (1952).
24. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа **8**, 110 (1955).
25. С. З. Рогинский, ЖФХ **6**, 334 (1935).
26. E. B. Maxted, C. H. Moon, J. Chem. Soc. **1936**, 1542.
27. E. Schaaf, Z. phys. Chem. B**26**, 413 (1934).
28. С. З. Рогинский, ДАН **47**, 579 (1945).
29. С. З. Рогинский, ЖФХ **22**, 669 (1948).
30. М. И. Темкин, Сб. Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 484.
31. Е. И. Шульц и А. М. Зоткина, Изв. АН УССР **7**, 1 (1937).
32. С. Д. Левина, Р. Розентретер, ЖФХ **13**, 942 (1939).
33. В. А. Ройтер, ЖФХ **4**, 57 (1933).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

А. И. САРАХОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НА КВАРЦЕ

СООБЩЕНИЕ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРОВ

При помощи аппаратуры, описанной в первом сообщении [1], нами была исследована адсорбция паров полярных веществ: воды, метилового спирта и 1,2-дихлорэтана при 20° и неполярных: н. гептана при 20 и 40° и бензола при 20 и 25° на высокодисперсном кристаллическом кварце.

Кварц был получен из лаборатории А. В. Киселева (МГУ). Удельная поверхность, определенная из изотермы адсорбции азота при температуре его кипения, составляла 0,6 м²/г. Рентгенографический анализ этого адсорбента показал, что он представляет собой α-кварц с дисперсностью порядка 10^{-3} см, что дает геометрическую поверхность, считая частицы сферическими, ~ 0,4 м²/г. Перед каждой серией измерений кварц прогревался в вакууме при 380°.

Таблица 1

Адсорбция паров воды на кварце при 20°

(a — адсорбция в микромолях на грамм, p/p_s — относительное давление; p_s = 17,53 мм рт. ст., звездочками отмечены десорбционные точки)

a	$p/p_s \cdot 10^2$	a	$p/p_s \cdot 10^2$	a	$p/p_s \cdot 10^2$
0,093	0,00019	3,57	2,68	11,10	58,5
0,243	0,00063	3,91	3,76	11,33*	33,5
0,429	0,00274	4,43	5,82	13,18	70,2
0,672	0,00707	4,82	7,64	13,71*	57,5
0,877	0,0200	5,40	11,2	15,84	79,2
1,157	0,0530	6,03	15,8	20,04*	82,6
1,512	0,149	6,76	21,7	22,35	88,2
2,11	0,451	7,31	28,0	40,65	92,1
2,63	1,018	8,29	37,1		
3,01	1,65	9,22	45,6		

Результаты исследования приведены в табл. 1—5 и представлены графически на фиг. 1. Как видно из фиг. 1 все полученные изотермы имеют S-образную форму, т. е. соответствуют второму типу изотерм по классификации Брунауера. Изотермы адсорбции паров воды и метилового спирта необратимы, так как не показанные на фиг. 1 десорбционные точки от относительного давления 0,8 и ниже не совпадают с адсорбционными, а при $p/p_s = 0$ на адсорбенте остается значительное количество сорбированного вещества. Повидимому, в этих случаях, кроме физической адсорбции, имеет место и химическая адсорбция. Остальные изотермы полностью обратимы во всем исследованном диапазоне p/p_s. Выпуклость изотерм в мономолекулярной области адсорбции можно объяснить частично некоторой неоднородностью адсорбента (ребра, трещины и углы) и частично — силами отталкивания между молекулами адсорбированного вещества, что возможно только при одинаково ориентированном их состоянии в адсорбционном слое.

Таблица 2

Адсорбция паров метилового спирта на кварце при 20°
(p_s = 93,86 мм рт. ст.)

a	$p/p_s \cdot 10^2$	a	$p/p_s \cdot 10^2$	a	$p/p_s \cdot 10^2$
0,619	0,00309	3,23	9,31	4,84	46,8
0,976	0,0124	3,25*	6,75	4,86*	43,2
1,355	0,0466	3,40*	11,85	5,48	57,0
1,660	0,107	3,46	13,2	6,12	65,3
1,893	0,191	3,77*	16,9	6,78	72,9
2,08	0,307	3,78	20,0	7,54	79,5
2,55	0,969	3,83*	17,4	9,40	88,4
2,72	1,86	3,84*	23,1	13,02	95,1
2,87	3,29	4,14*	27,5	18,39	99,4
2,99	4,96	4,14	29,3		
3,11	6,79	4,45	37,4		

Таблица 3

Адсорбция паров 1,2-дихлорэтана на кварце при 20°
(p_s=63,37 мм рт. ст.)

a	$p/p_s \cdot 10^2$	a	$p/p_s \cdot 10^2$	a	$p/p_s \cdot 10^2$
0,057	0,163	1,25	6,30	3,31	53,8
0,092	0,215	1,39	8,30	3,48	58,5
0,155	0,396	1,56	10,97	3,63*	62,0
0,285	0,720	1,75	14,0	3,74	64,1
0,380	0,988	2,10	20,0	4,16	72,2
0,600*	1,37	2,32	24,4	4,65	77,5
0,534	1,51	2,54	30,9	5,47	83,1
0,699	2,16	2,78	37,6	7,18	88,1
0,775	2,29	2,94*	41,2	9,77	91,6
0,975	3,49	2,99	44,2	13,33	95,4
1,122	4,75	3,15*	48,6	20,71	98,2

Таблица 4

Адсорбция паров н.гептана на кварце
($p_{s20°}$ = 35,42 мм рт. ст., $p_{s40°}$ = 92,366 мм рт. ст.)

Температура в °C	a	$p/p_s \cdot 10^2$	a	$p/p_s \cdot 10^2$	a	$p/p_s \cdot 10^2$
20	0,025	0,00114	0,583	4,15	2,82	68,7
	0,144	0,00205	0,675	5,53	3,45	77,6
	0,151	0,0101	0,737	7,27	4,42*	84,5
	0,163	0,0359	0,765*	6,97	4,60	87,1
	0,185	0,0943	0,918	11,57	4,76	87,1
	0,227	0,229	1,26	22,5	4,94	88,0
	0,277	0,481	1,53	32,0	6,44	92,3
	0,307	0,683	1,79	41,6	7,65	94,3
	0,375	1,191	2,12	52,7	9,86	96,6
	0,459	2,09	2,81*	67,9	16,20	98,8
40	0,159	0,0140	0,332	1,007	1,00	19,3
	0,169	0,0410	0,396	1,88	1,21	26,5
	0,194	0,090	0,483	3,29	1,35	32,3
	0,226	0,189	0,533	4,35	1,68	43,5
	0,268	0,466	0,723	9,97		
	0,308	0,790	0,878	15,04		

Таблица 5

Адсорбция паров бензола на кварце

($p_{s20°} = 75{,}20$ мм рт. ст., $p_{s25°} = 95{,}15$ мм рт. ст.)

Температура в °C	a	$p/p_s \cdot 10^2$	a	$p/p_s \cdot 10^2$	a	$p/p_s \cdot 10^2$
20	0,222	0,32	2,83*	44,7	5,00	81,0
	0,275	0,46	2,79	44,8	5,80	85,1
	0,416	1,24	3,00*	50,2	6,25	86,6
	0,630	2,72	3,10	54,7	7,23	90,5
	0,773	4,20	3,34*	59,7	7,81	92,1
	1,078	7,44	3,39	60,6	8,71	93,2
	1,475	12,36	3,45	62,3	8,92	93,7
	1,772	17,1	3,57	65,0	9,72	94,9
	2,047*	22,5	3,68	67,5	10,44	95,7
	2,114	24,4	3,82	69,3	11,65	96,9
	2,133	24,7	4,29	74,9	13,88	98,1
	2,316	29,9	4,48	76,8	15,52	99,3
	2,518	36,3	4,91	80,5		
25	0,006	0,036	0,553	2,57	2,81*	50,7
	0,025	0,059	0,696	4,10	3,07	58,2
	0,057	0,078	0,736	4,31	3,18*	60,1
	0,076	0,104	0,898	6,16	3,40	65,2
	0,093	0,118	0,965	7,31	3,45	65,9
	0,111	0,139	1,211	10,30	3,79	72,3
	0,130	0,175	1,27	10,9	3,83	72,4
	0,174	0,291	1,42	13,2	4,18	76,2
	0,295	0,576	1,77	19,3	4,66	80,1
	0,349	1,04	1,77*	20,5	5,25	83,9
	0,354	1,09	2,03	27,1	6,08	87,7
	0,496*	1,84	2,21	32,0		
	0,489	1,99	2,40	38,3		
	0,546*	2,39	2,60	44,7		

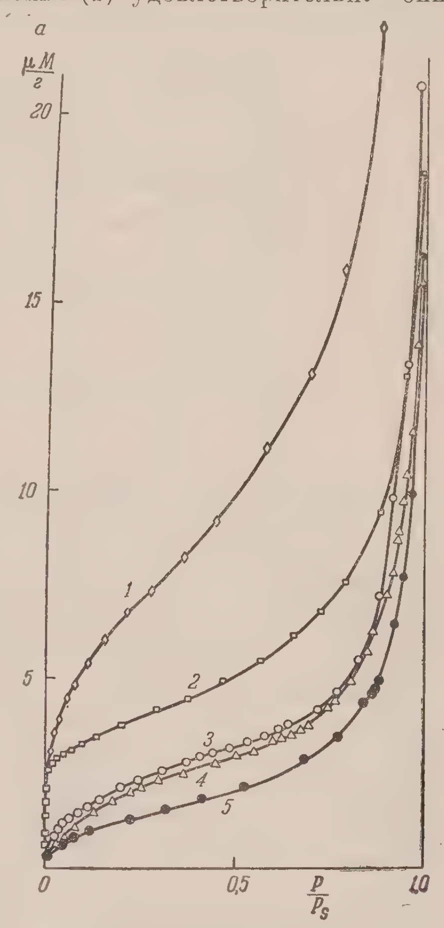
У всех изотерм адсорбции, за исключением воды, завершение образования второго слоя наступает при сравнительно высоком относительном давлении: ~0,75. Это указывает на то, что адсорбированные молекулы первого слоя практически полностью экранируют поле адсорбента и характер дальнейшей адсорбции приближается к обычной конденсации. Это подтверждается и тем, что теплоты адсорбции в этой области близки к теплотам конденсации [2]. В случае воды более крутой подъем изотермы и завершение второго слоя при меньшем p/p_s вызывается, вероятно, образованием водородных связей между адсорбированными молекулами и значительной величиной адсорбции под действием химических сил. Резкий подъем изотерм при относительных давлениях свыше 0,8 можно объяснить полимолекулярной адсорбцией и отчасти при очень больших значениях p/p_s капиллярной конденсацией в местах контактов между кристаллами.

В литературе имеется много уравнений изотерм адсорбции как эмпирических, так и основанных на различных теоретических представлениях. Мы попытались некоторые из них применить к полученным нами результатам. Часто при обработке экспериментальных данных по адсорбции пользуются уравнением Гаркинса и Джура [3], основанным на аналогии в поведении монослоев высокомолекулярных веществ на воде и адсорбционных слоев — на твердом теле:

$$\lg \frac{p}{p_s} = B - Aa^2, \qquad (1)$$

где B и A — константы; a — адсорбция, и p/p_s относительное давление. Согласно этому уравнению, экспериментальные данные в координатах

$1/a^2$ и $\lg p/p_s$ должны давать прямую линию, тангенс угла наклона которой является функцией от удельной поверхности адсорбента: $s=k\sqrt{A}$, где k коэффициент, зависящий от свойств адсорбируемого вещества и не зависящий от свойств адсорбента. Уравнение (1) удовлетворительно описывает полученные нами изотермы в области, близкой к мономолекулярному заполнению. Однако независимость коэффициента k от адсорбента не подтвердилась на опыте. Пользуясь удельной поверхностью кварца, полученной из изотермы адсорбции азота, мы нашли, что для адсорбции метилового спирта на кварце $k=0{,}164$ м²/μМ, а на сернокислом барии [4] $k=0{,}068$ м²/μМ, т. е. для разных адсорбентов k отличается более чем в два раза.



Фиг. 1. Изотермы адсорбции паров: 1 — воды; 2 — метилового спирта; 3 — 1,2-дихлорэтана; 4 — бензола; 5 — н. гептана при 20° на кварце

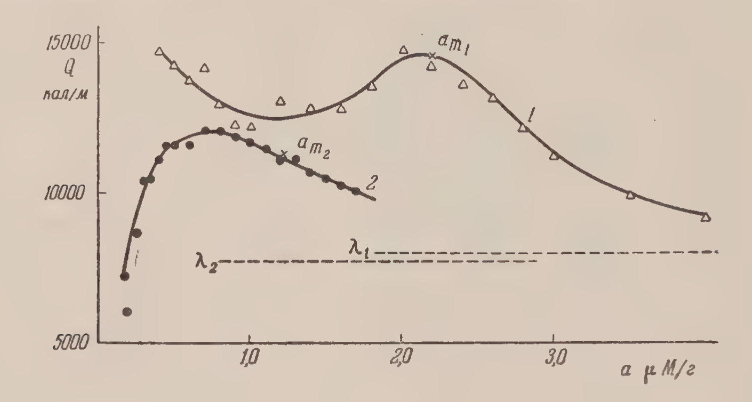
Уравнение Брунауера, Эммета и Теллера [5], обычно применяемое для определения удельной поверхности адсорбентов, также удовлетворительно описывает полученные нами изотермы, однако интервал применимости его несколько уже обычного.

Измерения адсорбции н. гептана и бензола при двух различных температурах дали возможность вычислить по уравнению

$$Q_d = RT^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a \qquad (2)$$

дифференциальные теплоты адсорбции. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции бензола и н. гептана от величины адсорбции приведена на фиг. 2. Обе кривые имеют явно выраженный максимум в области, близкой к заполненному мономолекулярному слою $\theta \approx 1$ (θ— степень заполнения мономолекулярного слоя), отмеченному на кривых знаками a_m. С ростом адсорбции за мономолекулярным слоем дифференциальные теплоты уменьшаются и стремятся к теплоте конденсации. Различный ход кривых в мономолекулярной области свидетельствует о существенно различных процессах, сопровождающих сорбцию этих паров. Падение дифференциальных теплот адсорбции бензола может вызываться, во-первых, некоторой неоднородностью поверхности кварца и, во-вторых, тем, что молекулы бензола значительно поляризуются в адсорбированном состоянии и между ними возникают силы отталкивания, обусловленные одинаково ориентированными наведенными диполями. Это косвенно подтверждается некоторой растворимостью бензола в воде, а следовательно, и значительным взаимодействием его молекул с группами OH, которыми покрыта поверхность кварца. С дальнейшим ростом адсорбции расстояния между молекулами бензола уменьшаются и между ними начинают преобладать близко действующие силы притяжения. В этом случае максимум на кривой дифференциальных теплот должен был бы находиться при $\theta=1$. Однако до завершения мономолекулярного слоя, по-

видимому, частично происходит адсорбция и во втором слое. А так как теплоты адсорбции во втором слое меньше теплот адсорбции в первом, из-за экранирования поля адсорбента, то максимум на кривой $Q=f(a)$ сдвигается влево от точки a_m, что мы и видим на обеих кривых. Гептан, обладая ничтожно малой растворимостью в воде, повидимому, образует с водой,



Фиг. 2. Дифференциальные теплоты адсорбции: *1* — бензола; *2* — н. гептана на кварце

а следовательно, с ОН-группами, покрывающими кварц, значительно более слабые связи, чем бензол. Поэтому при малых заполнениях адсорбционного слоя теплоты адсорбции могут быть меньше теплот конденсации. Рост теплот адсорбции до заполнения мономолекулярного слоя можно объяснить, как и для бензола, проявлением сил притяжения между адсорбированными молекулами по мере увеличения их концентрации в адсорбированном слое. А так как молекула гептана неполярна и, повидимому, заметно не поляризуется в адсорбционном поле поверхности кварца, то сил отталкивания между ними не возникает. Можно предположить, что в процессе адсорбции гептана на кварце первые адсорбированные молекулы играют роль центров адсорбции, несколько более активных, чем самая поверхность кварца.

Существование максимумов на кривых $Q=f(a)$ при $\theta=1$ наблюдали многие исследователи: Орр [6] — при изучении адсорбции азота и аргона на кристаллах хлористого калия и хлористого цезия, Родин [7] — при исследовании адсорбции азота и аргона на монокристаллах меди и поверхности цинка, Биб с сотрудниками [8] — при непосредственном измерении теплот адсорбции паров азота и аргона на саже графон обнаружили отчетливые максимумы при $\theta=1$ и $\theta=2$, Беринг и Серпинский [9] — при исследовании адсорбции паров азота на кристаллах хлористого натрия. Высказанная нами точка зрения о наличии максимумов на кривых $Q=f(a)$ совпадает с объяснениями, данными в упомянутой литературе. Необходимо отметить, что к результатам вычисления дифференциальных теплот адсорбции в нашем случае следует относиться с должной осторожностью, так как температурный интервал между изотермами, особенно для бензола в 5°, недостаточен для получения надежных данных. Это особенно относится к области малых заполнений.

Неменьший интерес представляет собой область адсорбции при больших насыщениях. В частности, в литературе имеется много работ по адсорбции, в которых было найдено образование очень толстых слоев (до 100 слоев и до 1000Å) адсорбированных веществ вблизи насыщения [10—15]. В связи с этим появилось несколько теоретических работ [16—18], в которых делались попытки объяснить образование таких толстых адсорбционных слоев. С другой стороны, имеются работы [19], в которых

авторы не наблюдали образования таких толстых слоев. Пользуясь величиной a_m (величина адсорбции, соответствующая заполненному мономолекулярному слою), вычисленной по методу Брунауера, Эммета и Теллера, мы определили число слоев при адсорбции различных веществ на

Таблица 6

Толщины адсорбционных пленок при больших насыщениях

Адсорбируемое вещество	Число слоев при		Максимальное полученное значение	
	p/p_s=0.8	p/p_s=0,9	p/p_s	число слоев
Вода	2,8	5,2	0,921	7,5
Метиловый спирт . .	2,5	3,3	0,994	6,0
Бензол	2,6	4,0	0,968	7,5
н. Гептан	3,1	4,6	0,988	13,4
1,2-Дихлорэтан . . .	2,4	4,0	0,982	10,0

кварце (табл. 6). Как видно из приведенных данных, очень толстых адсорбционных слоев вблизи насыщения не образуется. Следует отметить, что эти результаты могут быть только преувеличены, так как при вычислениях предполагалось, что капиллярная конденсация в местах контактов между частицами отсутствует.

Среди теоретических работ, посвященных полимолекулярной области адсорбции, заслуживают внимания работы Хелси [20], Хилла [21] и Мак-Милана и Теллера [22], которые пришли к уравнению адсорбции:

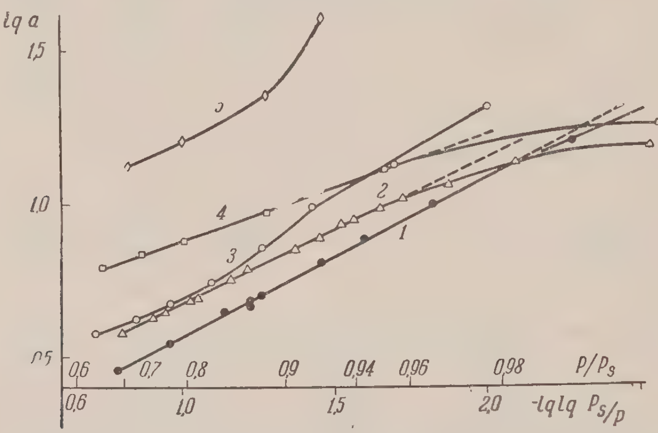
$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{k}{\nu^3}, \tag{3}$$

где ν — число адсорбционных слоев при давлении p; p_s —давление насыщенного пара и k — константа пропорциональности, определяемая молекулярными силами. Хелси предложил более общий вид этого уравнения, а именно, поставить вместо показателя степени 3 более общий s. Физическая основа уравнения (3) заключается в предположении, что потенциал сил Ван-дер-Ваальса между адсорбированными атомами и адсорбентом уменьшается обратно пропорционально кубу расстояния. Экспериментальные данные, полученные Гаркинсом и Джура [23] по адсорбции паров азота на анатазе (порошок TiO_2), хорошо описываются уравнением (3) при показателе степени 2,67 вместо 3. По данным Дрейна и Моррисона [24], при адсорбции аргона на рутиле s=2. Бауэрс [25] при изучении адсорбции на алюминиевой фольге азота, аргона и кислорода получил хорошее выполнение уравнения (3) при показателе степени, близком к 3. Мы провели проверку применимости уравнения Френкеля—Хелси—Хилла для наших данных, но вместо числа адсорбированных слоев мы брали величину адсорбции, так как при этом можно было не пользоваться неопределенной величиной плотности вещества в адсорбированном состоянии, недостаточно точно известной величиной поверхности адсорбента и величиной a_m, а также недостаточно строгим допущением об упорядоченном образовании слоев адсорбируемого вещества на адсорбенте. При этом уравнение (3) следует рассматривать скорее как полуэмпирическое, чем теоретическое уравнение Френкеля—Хелси—Хилла.

Прологарифмировав уравнение (3), получим уравнение прямой линии в координатах $\lg \lg \frac{p_s}{p}$ и $\lg a$:

$$\lg \lg \frac{p_s}{p} = \lg k - s \lg a. \tag{4}$$

Наши экспериментальные данные, представленные в таких координатах, приведены на фиг. 3. Как видно из графика, изотермы адсорбции н. гептана, бензола и метилового спирта образуют прямые линии, что свидетельствует о применимости уравнения (4). Для 1,2-дихлорэтана это уравнение выполняется несколько хуже, а для воды совсем не применимо. Можно предположить, что в случае воды образование водородных связей приводит к неприменимости уравнения (4), а следовательно, и уравнения (3). Показатели степени s, вычисленные из графика (фиг. 3), во всех слу-



Фиг. 3. Проверка применимости уравнения для полимолекулярной адсорбции паров: *1* — н.гептана; *2* — бензола; *3* — 1,2-дихлорэтана; *4* — метилового спирта; *5* — воды на кварце

чаях отличны от 3: для н. гептана $s=1{,}90$; для бензола $s=2{,}06$; для метилового спирта $s=2{,}88$ и для 1,2-дихлорэтана $s=1{,}69$, что согласуется с работами Бауэрса [26], который при изучении толщин насыщенных пленок гелия на алюминиевой фольге получил $s=2{,}0 \pm 0{,}3$, и с работами Беринга [27], получившего при адсорбции паров метилового спирта на поверхности ртути $s=2$.

Таким образом, можно констатировать, что уравнение (4) применимо для области полимолекулярной адсорбции на непористых адсорбентах в области относительных давлений 0,65—0,97.

В заключение мне хочется выразить глубокую благодарность М. М. Дубинину, Б. П. Берингу и В. В. Серпинскому за постоянное внимание, проявленное ими к этой работе.

ВЫВОДЫ

1. На установке с высокочувствительными адсорбционными весами исследована адсорбция паров полярных и неполярных веществ на кристаллическом кварце с удельной поверхностью в 0,6 м²/г.

2. Показано, что предположение Гаркинса и Джура о независимости коэффициента k, характеризующего сжимаемость адсорбционного слоя, от природы поверхности адсорбента не находится в соответствии с экспериментальными данными.

3. На кривых дифференциальных теплот адсорбции паров бензола и н. гептана имеются явно выраженные максимумы в области, близкой к полному заполнению мономолекулярного слоя.

4. Во всех исследованных случаях не наблюдалось образования очень толстых адсорбционных пленок. При относительных давлениях 0,9 число слоев не превышает 4—5, а при $p/p_s=0{,}98$ равно 6—12.

5. Уравнение Френкеля—Хелси—Хилла удовлетворительно описыва-

ет полученные изотермы в средней области полимолекулярной адсорбции (за исключением воды), но при показателях степени, меньших 3.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
13.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Сарахов, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 5.
2. А. В. Киселев, Сб. «Методы исслед. высокодисперсных тел», Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 86.
3. W. D. Harkins, H. Jura, J. Chem. Phys. **12**, 112 (1944).
4. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, М., 1950, **7**, стр. 383.
5. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, ИЛ, М., 1948.
6. W. I. C. Orr, Trans. Faraday Soc. **35**, 1247 (1939).
7. T. N. Rhodin, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5102 (1950).
8. R. A. Beebe, B. Millard, J. Cynarski, J. Am. Chem. Soc. **75**, 839 (1953).
9. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, ДАН **94**, 497 (1954).
10. R. Strömberg, Phys. Ber. **11**, 602 (1930).
11. I. R. Mc. Haffie, S. Lehner, J. Chem. Soc. **128**, 1785 (1926).
12. E. P. Barrett, J. Am. Chem. Soc. 55, 4005 (1933).
13. H. Weith, Z. phys. Chem. **193**, 378 (1944).
14. Б. В. Дерягин, В. И. Гольданский и Б. В. Карасев, ДАН **57**, № 7, 697 (1947).
15. В. И. Гольданский и Н. М. Чирков, ДАН **58**, № 6, 1065 (1947).
16. J. C. Henniker, Rev. Mod. Phys. **21**, 322 (1949).
17. J. W. Mc Bain, Colloid Science, Chap. 4, Boston, D. C. Health a. Co, 1950.
18. W. G. Eversole, P. H. Lahr, J. Chem. Phys. **9**, 686 (1941).
19. F. P. Bowden, W. R. Throssell, Proc. Roy. Soc. **A209**, 297 (1951).
20. G. D. Halsey, J. Chem. Phys. **16**, 931 (1948).
21. T. L. Hill, J. Chem. Phys. **17**, 580, 668 (1949).
22. W. G. McMillan, E. Teller, J. Chem. Phys. **19**, 25 (1951).
23. W. D. Harkins, G. Jura, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1362, 1366 (1944).
24. L. E. Drain, J. A. Morrison, Trans. Faraday Soc. **48**, 480 (1952).
25. R. Bowers, Phil. Mag. **44**, 467 (1953).
26. R. Bowers, Phys. Rev. **91**, 1017 (1953).
27. Б. П. Беринг и К. А. Иойлева, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, № 2, 216.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

Н. А. ТОРОПОВ и Ф. Я. ГАЛАХОВ

ЛИКВАЦИЯ В СИСТЕМЕ $ZrO_2 - SiO_2$

Изучение систем, содержащих двуокись циркония, связано с развитием производства новых видов силикатных изделий и в первую очередь — огнеупорных. Важное значение имеет система двуокись циркония — кремнезем, не только как таковая, но и как основа для изучения трехкомпонентных циркониево-силикатных систем.

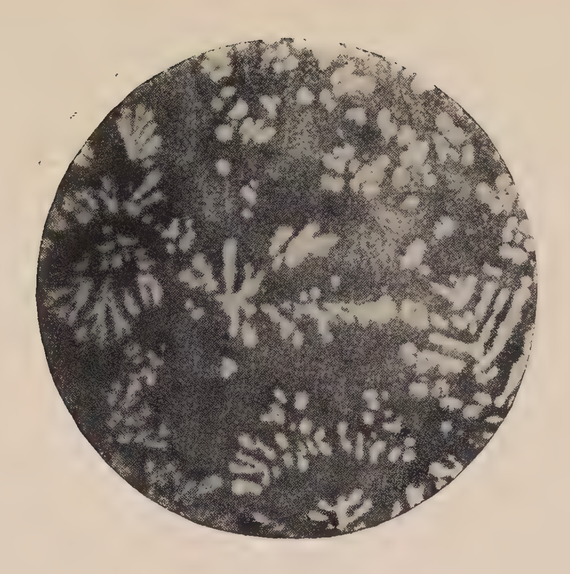
Жирнова [1] впервые построила диаграмму плавкости, согласно которой циркон $ZrSiO_4$ плавится без разложения и дает две эвтектики: одну — с двуокисью циркония и другую с кремнеземом. Подобный характер плавления циркона описывался в более ранних работах [2], но не был подтвержден в более поздних исследованиях [3,4], согласно которым циркон плавится с разложением, и на диаграмме имеется только одна эвтектика.

Эти противоречия явились поводом к дополнительной проверке характера плавления циркона. В процессе работы в системе были обнаружены явления ликвации, что заставило расширить область системы, подлежащую исследованию.

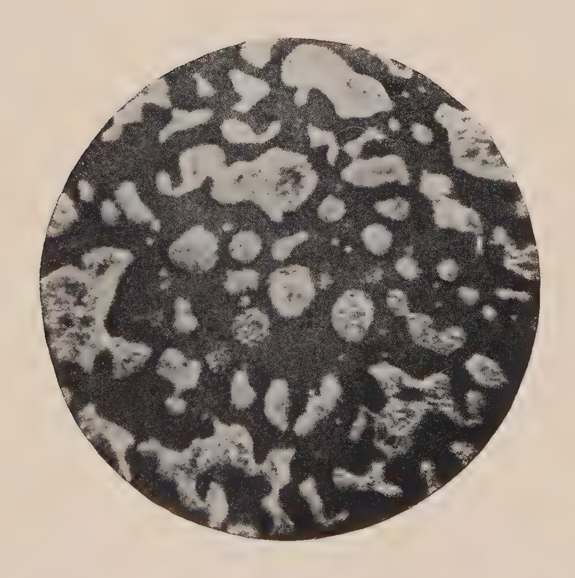
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов были взяты двуокись циркония, полученная прокаливанием азотнокислого циркония, содержащая 0,35% SiO_2, 0,03% TiO_2, 0,16% Al_2O_3 и 0,06% Fe_2O_3, и порошкообразный горный хрусталь с содержанием 99,90% SiO_2. Точные навески материалов тщательно смешивались в яшмовой ступке, увлажнялись раствором декстрина, прессовались в виде палочек и сплавлялись в электрической дуге. Опыты проводились в микропечи, сходной с описанной ранее [5]; вольфрамовая спираль готовилась из проволоки толщиной 0,8 мм; внутренний диаметр спирали составлял 5 мм; число витков — 20. Спираль защищалась 5 экранами из тантала и одним наружным из никеля. Все это позволило нагревать образцы до 2500° в атмосфере очищенного от кислорода аргона. Температура измерялась оптическим пирометром. Градуировка шкалы пирометра производилась по образцам с известной температурой плавления: Al_2O_3 — 2050°, $MgO \cdot Al_2O_3$ — 2135°, La_2O_3 — 2316° и BeO — 2520°. Определение температуры плавления производилось путем наблюдения за образцом посредством оптического пирометра. Фиксировалась температура, при которой наступало отчетливое оплавление образца. Нагревание от температуры 1500° до начала плавления производилось за 10—20 сек., и опыт повторялся 3—4 раза, причем каждый раз бралась новая порция пробы. Летучесть кремнезема при высоких температурах заставляла все опыты производить очень быстро и давать минимальные выдержки.

На кривой, проведенной по точкам плавления, максимума для соединения $ZrSiO_4$ не оказалось. В аншлифах образцов разного состава было установлено выделение только одной кристаллической фазы, весьма склонной к образованию дендритов, или, реже, изометричных зерен (фиг. 1). По показателю светопреломления, который оказался выше 2,05, кристал-



Фиг. 1. Кристаллы циркона (отраженный свет) × 450



Фиг. 2. Ликвация в системе ZrO_2—SiO_2 (отраженный свет) × 450

лы представляли собой двуокись циркония. Рентгеновский анализ кристаллов показал, что они являются твердым раствором ZrO_2 с SiO_2, как это было установлено в предыдущих работах [1, 3]. Все образцы после плавления были непрозрачны. В иммерсионных препаратах прозрачное стекло наблюдалось в образцах, содержащих не более 20% двуокиси циркония. По мере увеличения процента двуокиси циркония стекло приобретает коричневую окраску, мутнеет и становится непрозрачным.

Природные кристаллы циркона также были подвергнуты нагреванию в течение 10—15 сек. при различных температурах и затем просмотрены в аншлифах. При 1800° наблюдается появление стекла и образование мельчайших кристаллов. С увеличением температуры относительное количество стекла растет, а также увеличиваются размеры новообразованных кристаллов. Неожиданным оказалось образование двух несмешивающихся жидкостей. Соответствующая структура отчетливо наблюдается в аншлифах. Одна жидкость распределяется в другой в виде шариков, либо образует капли овальной формы. Микрофотография шлифа представлена на фиг. 2. Одна из жидкостей, образующая отдельные шарики, кристаллизуется и из нее выделяются мельчайшие кристаллы ZrO_2. Другое стекло мутное и окрашено в бурый цвет. Таким образом, окончательно было установлено ранее высказанное Барлетт [6] предположение о возможности образования в системе двух несмешивающихся жидкостей. Однако никаких точных исследований в этом направлении Барлетт не производилось.

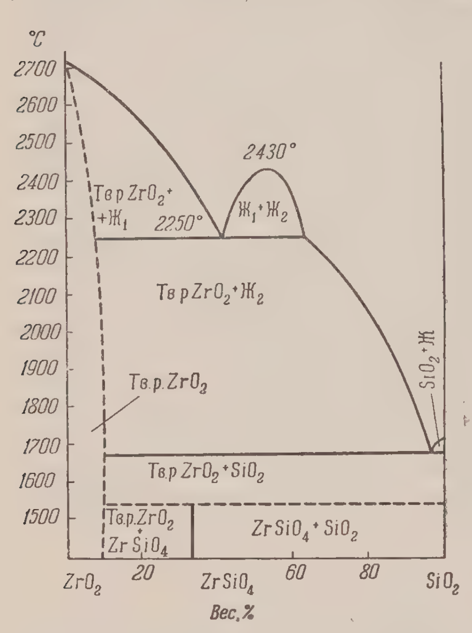
Таблица

Результаты определения области ликвации в системе ZrO_2 — SiO_2

№ образца	Состав в вес. %		Т. пл. в °С	Т. отжига в °С	Фазы
	ZrO_2	SiO_2			
3	75	25	2400		
4	67	33	2350	2450	Стекло
				2380	ZrO_2 + стекло
12	62	38	2280	2400	Стекло
				2320	ZrO_2 + стекло
5	57	43	2280	2350	Стекло
				2300	Два стекла
8	52	48		2450	Стекло
				2370	Два стекла
				2280	» »
				2240	ZrO_2 + стекло
6	47	53		2460	Стекло
				2420	Два стекла
				2400	» »
				2320	» »
				2200	ZrO_2 + стекло
14	43	57	2230	2400	Два стекла
				2350	» »
				2260	ZrO_2 + стекло
9	40	60	2260	2350	Стекло
				2300	Два стекла
				2200	ZrO_2 + стекло
13	35	65	2200	2300	Стекло
				2230	ZrO_2 + стекло
7	30	70	2180		

Дальнейшие наши опыты имели целью установить пределы области ликвации. Образцы нагревались до полного расплавления, охлаждались до температуры отжига, при которой выдерживались 5—30 сек., после чего сбрасывались при помощи магнита в холодную зону печи.

Малый размер образца способствовал быстрому охлаждению его, особенно в первый период охлаждения. Для того чтобы проверить, насколько изменяется состав пробы вследствие улетучивания кремнезема в принятых условиях опыта, было определено содержание SiO_2 в исходной пробе и в пробе, подвергнутой нагреванию в течение 10 сек. при температуре 2350°. Необходимое для анализа количество материала получалось многократным нагреванием проб одного и того же исходного состава. Кремнезем определялся по потере веса после обработки навески смесью плавиковой и серной кислот. Учитывая достаточную степень чистоты исходных препаратов, такой косвенный метод определения SiO_2 можно считать вполне приемлемым. В исходной пробе содержалось 55,60% SiO_2 и в пробе, подвергавшейся нагреванию, также 55,60% SiO_2. Полное совпадение цифр является, конечно, случайным; однако оно указывает на весьма незначительное улетучивание кремнезма, что объясняется кратковременностью нагревания. Продукты нагревания изучались микроскопически в аншлифах. Результаты исследования представлены в таблице.



Фиг. 3. Диаграмма состояния системы ZrO_2—SiO_2 (по работе авторов и Куртиса и Соумана)

На фиг. 3 построена диаграмма состояния системы ZrO_2 — SiO_2. Часть диаграммы ниже 1800° взята полностью из работы Куртиса и Соумана [4]. Область твердых растворов не исследовалась и ее граница взята из той же работы. Область ликвации располагается на участке от 41 до 62 вес. % SiO_2 (58,3 — 76,80 мол. %), начинается при 2250° и имеет критическую точку при 53% SiO_2 и температуре 2430°.

Образование двух несмешивающихся жидкостей в силикатных системах до настоящего времени наблюдалось преимущественно с участием некоторых двухвалентных катионов [7]. Ликвация силикатного расплава в присутствии катионов с большей валентностью, кроме Zr^{4+}, известна только для Ti^{4+} [8]. Согласно теоретическим представлениям, развитым для силикатов Есиным [9], ликвация обусловлена определенной величиной силы взаимодействия катиона металла с O^{2-} и чем больше эта энергия взаимодействия, тем при меньшем содержании в системе SiO_2 начинается ликвация. В ряду двухвалентных катионов с уменьшением их радиусов и, следовательно, ростом силы взаимодействия с O^{2-} уменьшается и процент SiO_2 в системе, при котором начинается ликвация. Наиболее сильным из двухвалентных катионов является Mg^{2+} — 0,78 Å. Катион Zr^{4+}, хотя и имеет больший радиус — 0,87Å, однако вследствие удвоенного по сравнению с магнием заряда должен сильнее взаимодействовать с ионами кислорода. Еще более сильным катионом является Ti^{4+} — 0,64 Å. С указанными катионами ликвация начинается при содержании в соответствующих двойных системах 60, 58,3 и 9,1 мол. % SiO_2. Таким образом, при переходе от двухвалентных катионов к четырехвалентным соблюдается та же закономерность в отношении связи между силой катиона и началом ликвации в системе.

ВЫВОДЫ

1. Выполнено исследование системы ZrO_2—SiO_2 при температурах 1800—2500°.

2. Установлено, что циркон $ZrSiO_4$ плавится с разложением на двуокись циркония и жидкость.

3. При высоких температурах в системе наблюдается ликвация. Определены температуры и концентрации, при которых сосуществуют две жидкости.

4. Построена высокотемпературная область диаграммы состояния системы ZrO_2—SiO_2.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
21.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Жирнова, ВНИИ Керамики, Гизлегпром, Л., 1934, **7**, вып. 45.
2. E. W. Washburn E. E. Libman, J. Am. Cer. Soc., 3, 634 (1920).
3. R. F. Geller, S. M. Lang, J. Am. Cer. Soc., **32**, 12, 157 (1949).
4. C. E. Curtis, H. G. Sowman, J. Am. Chem. Soc. **36**, 6 (1953).
5. Ф. Я. Галахов, Зав. лаб. № 2, 254 (1951).
6. H. B. Barlett, J. Am. Cer. Soc. **14**, 11 (1931)
7. Дж. Грейг, Классические работы по физической химии силикатов, Химтеоретиздат, Л., 1937.
8. R. C. Devries, R. Roy, E. F. Osborn, Trans. Brit. Cer. Soc. 53, 9 (1954)
9. О. А. Есин, Труды Второй всесоюзной конфер. по теоретич. и прикладной электрохимии. Изд-во АН Укр. ССР, Киев, 1949, стр. 215.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. Е. БОРИСОВ и Н. А. ВОЛЬКЕНАУ

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ РТУТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИЛЬБЕНА

Продолжая исследование стереохимии реакций электрофильного и радикального обмена, в настоящей работе мы предприняли попытку ввести в обменные реакции с солями тяжелых металлов стереоизомерные ртутноорганические производные стильбена, описанные нами в предыдущем сообщении [1]. В процессе исследования выяснилось, что в противоположность соответствующим β-хлорвинильным соединениям [2] ртутные производные стильбена мало склонны обменивать атом ртути на другой металл.

Цис- и транс-α-меркурбисстильбены реагируют с $TlCl_3$ только по уравнению:

$$[C_6H_5CH = CC_6H_5]_2Hg + TlCl_3 \rightarrow C_6H_5CH = C(C_6H_5)HgCl + C_6H_5CH = C(C_6H_5)Cl + TlCl, \quad (1)$$

не давая таллийорганических производных. Под действием сплава олово — натрий стереоизомерные α-хлормеркурстильбены переходят в соответствующие α-меркурбисстильбены. В жестких условиях транс-α-хлормеркурстильбен образует также немного транс-стильбена.

Транс-α-меркурбисстильбен не реагирует с $SnCl_2$ в спирте и без растворителя в расплаве при 240—260°. Транс-α-хлормеркурстильбен в спирте симметризуется под действием $SnCl_2$, давая транс-α-меркурбисстильбен. В ацетоне транс-α-хлормеркурстильбен и транс-α-меркурбисстильбен дают с $SnCl_2$ транс-стильбен, т. е. реагируют, как это свойственно ртутноорганическим соединениям, радикалы которых стоят в левой части ряда относительной электроотрицательности [3].

Только ртутные производные цис-стильбена в ацетоне образуют с $SnCl_2$ оловоорганические соединения, но и здесь реакция течет не так гладко, как обычно [3]. При комнатной температуре частично образуется двухлористое ди-α-стильбенилолово по уравнениям (2) и (3):

$$[C_6H_5CH = CC_6H_5]_2Hg + SnCl_2 \rightarrow [C_6H_5CH = CC_6H_5]_2SnCl_2 + Hg \quad (2)$$

или

$$2C_6H_5CH = C(C_6H_5)HgCl + 2SnCl_2 \rightarrow [C_6H_5CH = CC_6H_5]_2SnCl_2 + SnCl_4 + 2Hg, \quad (3)$$

выделить которое в чистом виде не удается, так как оно всегда смешано с трехлористым α-стильбенилоловом и цис-стильбеном. Только после гидролиза водным раствором аммиака можно разделить α-стильбенилстанноновую кислоту и окись ди-α-стильбенилолова. Первое из этих соединений растворимо в эфире, $CHCl_3$, CCl_4 и бензоле, не растворимо в спирте и петролейном эфире; т. пл. 157—160°. Второе вещество не растворимо в органических растворителях и неплавко. Если проводить реакцию с $SnCl_2$ при 70—80°, то образуется только трехлористое α-стильбенилолово и 20—30% цис-стильбена.

Вероятно, обменная реакция осложняется диспропорционированием. Выделение трехлористого α-стильбенилолова из смеси с жидким цис-

стильбеном затруднительно и ведет к потерям. Поэтому в большинстве опытов оловоорганический трихлорид гидролизовался до α-стильбенилстанноновой кислоты, которая затем действием $SOCl_2$ [4] превращалась снова в треххлористое α-стильбенилолово. Перейти тем же путем от окиси ди-α-стильбенилолова к двухлористому ди-α-стильбенилолову не удается, так как при действии $SOCl_2$ образуется с небольшим выходом только треххлористое α-стильбенилолово. Полученные оловоорганические соединения легко обменивают атом олова на ртуть. Так, треххлористое α-стильбенилолово, взаимодействуя с $HgCl_2$, дает цис-α-хлормеркурстильбен, а станноновая кислота и окись ди-α-стильбенилолова дают с HgO цис-α-меркурбисстильбен. В спиртовой среде цис-α-хлормеркурстильбен и цис-α-меркурбисстильбен дают с $SnCl_2$ цис-стильбен.

Хотя ртутные производные стереоизомерных стильбенов неохотно обменивают Hg-атом на другой металл, передача стильбенового остатка от одного атома ртути к другому осуществляется сравнительно легко. В настоящей работе подобные реакции изучены подробнее. Было установлено, что десимметризация цис- и транс-α-меркурбисстильбенов бромной ртутью дает стереоизомерные α-броммеркурстильбены с т. пл. 118—120° и 157—158° соответственно. Симметризующими агентами для стереоизомерных α-галоидмеркурстильбенов, кроме KJ и C_4H_9Li [1], могут служить Na_2SnO_2 и NH_3.

С целью исследования стереохимии изученных реакций нами была предпринята попытка перейти от полученных металлоорганических соединений к исходным α-бромстильбенам. В качестве реагента был использован диоксандибромид [5]. Стереоизомерные ртутные производные стильбена реагируют с диоксандибромидом по уравнениям (4) и (5):

$$[C_6H_5CH = CC_6H_5]_2Hg + Br_2 \cdot O\langle\rangle O \rightarrow C_6H_5CH = C(C_6H_5)HgBr + $$

$$+ C_6H_5CH = C(C_6H_5)Br. \qquad (4)$$

$$C_6H_5CH = C(C_6H_5)HgX + Br_2 \cdot O\langle\rangle O \rightarrow C_6H_5CH = C(C_6H_5)Br + HgBrX. \qquad (5)$$

Транс-α-меркурбисстильбен при комнатной температуре реагирует в основном по уравнению (4), давая α-броммеркурстильбен с т. пл. 157—158° и транс-α-бромстильбен. При часовом нагревании при 70—80° транс-изомеры α-меркурбисстильбена и α-хлормеркурстильбена, а также высокоплавкий α-броммеркурстильбен дают только $HgBr_2$ и транс-α-бромстильбен. Свободный бром осуществляет полное расщепление транс-α-меркурбисстильбена при комнатной температуре. Ртутные производные цис-стильбена реагируют с диоксандибромидом, давая цис-α-бромстильбен и $HgBr_2$ уже при комнатной температуре. Синтезировать этим путем α-броммеркурстильбен с т. пл. 118—120° удается только при строго определенном количественном соотношении реагентов. Описанные выше треххлористое α-стильбенилолово, α-стильбенилстанноновая кислота и окись ди-α-стильбенилолова дают с диоксандибромидом цис-α-бромстильбен.

Проведенные реакции можно представить схемой, приведенной на стр. 164 (см. также [1]).

Все они протекают стереохимически чисто, т. е. дают в качестве продукта только один геометрический изомер. Конфигурации стереоизомерных α-бромстильбенов известны [6,7]. Из приведенной схемы видно, что, исходя из транс-α-бромстильбена, можно осуществить замкнутые циклы реакцией, состоящие из 2, 3 и 4 звеньев, и возвратиться к исходному транс-α-бромстильбену. Исходя из цис-α-бромстильбена, можно осуществить циклы с 2,3,4 и 5 звеньями и снова вернуться к цис-α-бромстильбену. Невероятно, чтобы во всех этих циклах происходили обращения

конфигураций как раз такое число раз, какое позволяет в каждом случае вернуться к исходной форме. Вероятнее, что все соединения, полученные из транс-α-бромстильбена, обладают транс-конфигурациями, а все, полученные из цис-α-бромстильбена, имеют цис-конфигурацию. Этот вывод совпадает с предварительным отнесением конфигураций ртутных стереоизомеров, сделанным в предыдущей работе [1]. Из веществ, полученных в настоящей работе, этот вывод позволяет приписать цис-конфигурацию α-броммеркурстильбену с т. пл. 118—120°, треххлористому α-стильбенилололову с т. пл. 108—110° и α-стильбенилстанноновой кислоте с т. пл. 157—160°. Транс-конфигурацию можно приписать α-броммеркурстильбену с т. пл. 157—158°.

Вся совокупность проведенных реакций служит подтверждением правила о сохранении геометрической конфигурации в реакциях электрофильного и радикального обмена [2]. Чем объясняется малая реакционная способность ртутных производных стильбена, сказать трудно, однако вероятнее всего причина заключается в пространственных препятствиях. Это подтверждается тем, что производные стирола типа $C_6H_5HC=$ $=CHHgX$ [8] легко обменивают атом ртути на олово и таллий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие стереоизомерных α-меркурбисстильбенов с треххлористым таллием

4 г (0,0072 мол.) транс-α-меркурбисстильбена растворено в 200 мл безводного диоксана и к нагретому до 80° раствору прибавлено 2,5 г (0,0080 мол.) $TlCl_3$ в 16,6 мл эфира. Смесь нагревалась при 70—80° в течение часа. Затем осадок был отфильтрован, промыт эфиром и обработан кипящим диоксаном. Получено в осадке 1,85 г (97% от теорет.) TlCl, а из соединенных диоксановых растворов выделено в результате многократных перекристаллизаций из спирта 2,7 г (91% от теорет.) транс-α-хлормеркурстильбена с т. пл. 140—141° (смешанная проба расплавилась без депрессии)

и 1, 35 г (87% от теорет.) транс-α-хлорстильбена с т. пл. 52—53,5° (литературные данные [9] 53—54°). Снижение температуры реакции ведет к неполному разложению исходного вещества. В эфире реакция не идет ввиду малой растворимости исходного вещества.

В тех же условиях цис-α-меркурбисстильбен дает 98% TlCl и 91% цис-α-хлормеркурстильбена с т. пл. 130—131°. В эфире реакция идет в том же направлении, но очень медленно и неполно.

2. Взаимодействие стереоизомерных α-хлормеркурстильбенов со сплавом олово — натрий

а) **Транс-α-хлормеркурстильбен.** 2 г (0,0048 мол.) транс-α-хлормеркурстильбена и 6 г сплава Sn/Na (15% Na) в 20 мл абсолютного ксилола кипятились в течение 3 час. Затем осадок был отфильтрован и дважды обработан кипящим ксилолом. Из соединенных ксилольных фильтратов получено 1,05 г (77% от теорет.) транс-α-меркурбисстильбена, плавившегося при 239—241° после перекристаллизации из диоксана (смешанная проба расплавилась без депрессии), и незначительное количество транс-стильбена с т. пл. 122—123° — после перекристаллизации из спирта (смешанная проба расплавилась без депрессии). Если проводить реакцию в бензоле, то для достижения 70%-ного выхода транс-α-меркурбисстильбена необходимо 8-часовое кипячение. Примеси транс-стильбена в этом случае не наблюдалось.

б) **Цис-α-хлормеркурстильбен.** 3 г (0,0072 мол.) цис-α-хлормеркурстильбена и 9 г сплава Sn/Na в 60 мл абсолютного бензола кипятились 3 часа. Осадок отфильтрован и обработан дважды кипящим бензолом. Из соединенных бензольных фильтратов получено 1,95 г (97% от теорет.) цис-α-меркурбисстильбена с т. пл. 144—145° после перекристаллизации из бензола со спиртом (смешанная проба расплавилась без депрессии).

3. Взаимодействие транс-α-меркурбисстильбена и транс-α-хлормеркурстильбена с хлористым оловом

Все опыты по взаимодействию транс-α-меркурбисстильбена и транс-α-хлормеркурстильбена с $SnCl_2$ проводились в запаянных трубках. По окончании нагревания трубки вскрывались и осадок металлической ртути или непрореагировавшего исходного вещества отфильтровывался. От фильтрата растворитель полностью отгонялся в вакууме, а твердый остаток перекристаллизовывался из абсолютного спирта. В тех опытах (3,5,7, табл. 1), где образовывалась смесь транс-стильбена и транс-α-хлормеркурстильбена, вещество растворялось в ацетоне и обрабатывалось ацетоновым раствором KJ. При этом транс-α-хлормеркурстильбен переходил в транс-α-меркурбисстильбен, который легко отделялся вследствие своей малой растворимости. Стильбен выделялся из раствора при отгонке ацетона. Результаты опытов сведены в табл. 1.

Взаимодействие транс-α-меркурбисстильбена с безводным $SnCl_2$ без растворителя в расплавленном состоянии было также проведено в запаянной ампуле. Нагревание 1 г (0,0018 мол.) транс-α-меркурбисстильбена и 0,5 г (0,0026 мол.) безводного хлористого олова при 240—260° в течение 10—15 мин. ведет к возвращению 0,95 г исходного продукта в неизмененном состоянии; т. пл. 242—243°. При нагревании свыше 15 мин. начинается разложение с выделением ртути небольших количеств транс-стильбена и смолистой массы, не содержащей металла.

4. Взаимодействие цис-α-меркурбисстильбена и цис-α-хлормеркурстильбена с хлористым оловом

Все опыты проводились в запаянных трубках, которые по окончании нагревания вскрывались и осадок Hg отфильтровывался (во всех опытах выделение Hg почти количественное), а растворитель удалялся в вакууме

Таблица 1

Опыты	Количество: ртутного соед. в г	Количество: $SnCl_2$ в г	Количество: растворителя в мл	Температура в °C	Время в час.	Выход транс-изомеров в г: R*H	Выход транс-изомеров в г: RHgCl	Выход транс-изомеров в г: R_2Hg
Транс-α-меркурбисстильбен								
1	0,5	0,25	C_2H_5OH 20	100	9	—	—	0,45
2	0,5	0,25	C_2H_5OH 20	180	8	—	—	0,45
3	1	0,5	C_2H_5OH+ HCl-газ 30	100	18	0,6	Следы	—
4	1	0,5	$(CH_3)_2CO$ 30	100	12	0,4	—	0,2
5	1	0,5	Диоксан 50	100	20	0,25	0,3	—
Транс-α-хлормеркурстильбен								
6	1,5	0,95	C_2H_5OH 60	70	3	—	0,35	0,75
7	1	0,65	C_2H_5OH+ HCl-газ 30	100	5	0,35	Следы	—
8	1	0,65	$(CH_3)_2CO$ 30	100	5	0,4	—	—

* $R = (C_6H_5CH = CC_6H_5)$.

(вся обработка велась при комнатной температуре.) Остаток экстрагировался бензолом и бензол удалялся. Далее, в опытах 1 и 5 (табл. 2) остаток, не содержащий Sn, изомеризовался в транс-стильбен иодом в хлороформе на солнечном свету. В опытах 2, 4, 6 остаток обрабатывался избытком водного аммиака, и выпавший осадок отфильтровывался; затем из фильтрата эфиром извлекался цис-стильбен и изомеризовался в транс-стильбен, а осадок при помощи $CHCl_3$ разделялся на растворимую α-стильбенилстанноновую кислоту и нерастворимую окись ди-α-стильбенилолова. В опытах 3 и 7 из остатка многократными перекристаллизациями из гептана непосредственно выделялось треххлористое α-стильбенилолово. Результаты опытов сведены в табл. 2.

Треххлористое α-стильбенилолово имеет т. пл. 108—110°, очень хорошо растворимо в бензоле, $CHCl_3$, CCl_4, хорошо — в C_2H_5OH, CH_3OH и гептане.

Найдено %: C 41,60; 41,63; H 2,78; 2,72; Cl 25,69; 25,68
$C_{14}H_{11}SnCl_3$. Вычислено %: C 41,56; H 2,72: Cl 26,34

α-Стильбенилстанноновая кислота плавится при 157—160° (нечетко), хорошо растворима в $CHCl_3$ CCl_4, эфире и бензоле, не растворима в спирте и петролейном эфире

Найдено %: Sn 35,55; 35,63
$C_{14}H_{12}SnO_2$. Вычислено %: Sn 35,87

Окись ди-α-стильбенилолова не плавится выше 300°, не растворима в органических растворителях

Найдено %: Sn 23,91: 23,85
$C_{28}H_{22}SnO$. Вычислено %: Sn 24,07

Таблица 2

Опыты	Количество ртутного соед. в г	Количество $SnCl_2$ в г	Количество растворителя в мл	Температура в °C	Время в час	Выход цис-изомеров в г: R*H	$RSnCl_3$	RSnOOH	R_2SnO
			Цис-α-меркурбисстильбен						
1	2	1	C_2H_5OH 60	80	2,5	1	—	—	—
2	4	2	$(CH_3)_2CO$ 160	15—20	12	0,7	—	1,15	0,7
3	4	2	$(CH_3)_2CO$ 160	80	2	—	1,05	—	—
4	4	2	$(CH_3)_2CO$ 160	80	2	Мало	—	2,2	—
			Цис-α-хлормеркурстильбен						
5	2	1,3	C_2H_5OH 60	80	2,5	0,6	—	—	—
6	3,5	2,25	$(CH_3)_2CO$ 140	15—20	12	0,47	—	0,75	0,37
7	4	2,6	$(CH_3)_2CO$ 160	80	2	—	0,45	—	—

* $R = (C_6H_5CH = CC_6H_5)$.

5. Взаимодействие α-стильбенилстанноновой кислоты и окиси ди-α-стильбенилолова с хлористым тионилом

К 3 г (0,009 мол.) α-стильбенилстанноновой кислоты, суспендированным в 10 мл петролейного эфира, прибавлено 4,5 г (0,036 мол.) $SOCl_2$ в 25 мл петролейного эфира. Смесь нагревалась 1,5 часа при 60—70°. Затем петролейный эфир и избыток $SOCl_2$ удалены в вакууме. К остатку прибавлен петролейный эфир и снова удален в вакууме. Получено 3,2 г (88% от теорет.) треххлористого α-стильбенилолова с т. пл. 109—110° после перекристаллизации из гептана.

В тех же условиях из 2 г (0,004 мол.) окиси ди-α-стильбенилолова и 0,74 г (0,006 мол.) $SOCl_2$ в 20 мл петролейного эфира получено 1,17 г треххлористого α-стильбенилолова с т. пл. 107—109,5° после перекристаллизации из гептана (смешанная проба с веществом, полученным из α-стильбенилстанноновой кислоты, расплавилась без депрессии).

6. Гидролиз треххлористого α-стильбенилолова

3 г треххлористого α-стильбенилолова были растворены в 20 мл спирта и к раствору прибавлен избыток водного NH_3. Осадок отфильтрован, высушен и перекристаллизован из смеси бензола и спирта. Получено 2,35 г (97% от теорет.) α-стильбенилстанноновой кислоты с т. пл. 158—160° (нечетко). Смешанная проба расплавилась без депрессии.

7. Взаимодействие треххлористого α-стильбенилолова с сулемой

Горячие растворы 1,5 г (0,0037 мол.) треххлористого α-стильбенилолова в 25 мл спирта и 1 г (0,0037 мол.) $HgCl_2$ в 5 мл спирта были слиты и раствор кипятился 1—2 мин., а затем стоял 12 час. при комнатной температуре.

Таблица 3

Опыты	Количество				Время в час.	Температура °C	Выход в г		
	металлоорг. соед. в мол.	растворитель в мл	$C_4H_8O_2 \cdot Br_2$ в мол.	диоксана в мл			HgS	R * HgBr	RBr
Трапс-α-меркурбисстильбен									
1	0,0036	70	0,0072	30	48	15—20	0,27	Транс-1,05	Транс-1,10
2	0,0036	70	0,0144	30	0,25	101	0,82	—	Транс-1,6
3	0,0036	70	0,0072	25	1	80	0,82	—	Транс-1,65
4	0,0036	70	0,0036	15	12	15—20	Следы	Транс-1,55	Не выделялся
Транс-α-хлормеркурстильбен									
5	0,0036	50	0,0044	15	1	80	0,83	—	Транс-0,75
Транс-α-броммеркурстильбен									
6	0,0021	35	0,0022	15	1	80	0,48	—	Транс
Цис-α-меркурбисстильбен									
7	0,0036	70	0,0072	25	3	15—20	0,83	—	Цис-1,67
8	0,0072	140	0,0144	50	1,5	15—20	1,67	—	Цис-3,45
9	0,0036	70	0,0036	15	1,5	15—20	Следы	Цис-1,55	Цис
Цис-α-хлормеркурстильбен									
10	0,0043	60	0,0044	25	2	15—20	1	—	Цис-0,95
Цис-α-броммеркурстильбен									
11	0,0021	35	0,0022	15	1,5	15—20	0,5	—	Цис
Треххлористое цис-α-стильбенилолово									
12	0,0099	20	0,0098	40	1	70	—	—	Цис-2,25
Цис-α-стильбенилстанноновая кислота									
13	0,009	20	0,009	35	1	70	—	—	Цис-2,08
Окись цис-ди-α-стильбенилолова									
14	0,003	17	0,006	25	1	70	—	—	Цис-1,25

* R = ($C_6H_5CH = CC_6H_5$).

Спирт был удален в вакууме, остаток обработан кипящим бензолом и бензол испарен. Получено 1,35 г (87% от теорет.) цис-α-хлормеркурстильбена с т. пл. 129—130 после перекристаллизации из спирта (смешанная проба расплавилась без депрессии).

8. Взаимодействие α-стильбенилстанноновой кислоты и окиси ди-α-стильбенилолова с окисью ртути

100 мл кипящего водного 5 *N* раствора NaOH прилиты к суспензии 2 г (0,006 мол.) α-стильбенилстанноновой кислоты в 32 мл спирта и к смеси прибавлен горячий раствор 0,82 г (0,003 мол.) $HgCl_2$ в 24 мл спирта. Смесь кипятилась 1—2 мин., затем она была разбавлена водой, осадок отфильтрован и высушен. Он был обработан несколько раз кипящим бензолом. Бензол испарен и остаток перекристаллизован из бензола со спиртом. Получено 1,5 г (89% от теорет.) цис-α-меркурбисстильбена с т. пл. 145—146° (смешанная проба расплавилась без депрессии).

В тех же условиях из 1 г (0,002 мол.) окиси ди-α стильбенилолова в 16 мл C_2H_5OH и 50 мл 5 N раствора NaOH и 0,55 г (0,002 мол.) $HgCl_2$ в 16 мл спирта получено 0,76 г (67% от теорет.) цис-α-меркурбисстильбена.

9. Взаимодействие стереоизомерных α-меркурбисстильбенов с бромной ртутью

3 г (0,0053 мол.) транс-α-меркурбисстильбена, 2,1 г (0,0058 мол.) $HgBr_2$ и 51 мл абсолютного спирта нагревались в запаянной трубке 5,5 час. на кипящей водяной бане. Образовавшиеся кристаллы были отфильтрованы, фильтрат испарен и остаток обработан бензолом. Вещество, полученное после испарения бензола, присоединено к основной массе кристаллов и все вместе дважды перекристаллизовано из спирта. Получено 4,8 г (98% от теорет.) α-броммеркурстильбена с т. пл. 157—158°. α-Броммеркурстильбен растворим в спирте, бензоле, $CHCl_3$.

Найдено %: C 36,72; 36,89; H 2,43; 2,52
$C_{14}H_{11}HgBr$. Вычислено %: C 36,56; H 2,39

В тех же условиях из 2 г (0,0035 мол.) цис-α-меркурбисстильбена и 1,35 г (0,0038 мол.) $HgBr_2$ в 34 мл абсолютного спирта получено 4,85 г (99% от теорет.) α-броммеркурстильбена с т. пл. 118—120° после двух перекристаллизаций из спирта. Вещество растворимо в спирте, бензоле и $CHCl_3$.

Найдено %: C 36,62; 36,74; H 2,52; 2,53
$C_{14}H_{11}HgBr$. Вычислено %: C 36,56; H 2,39

10. Симметризация стереоизомерных α-галоидмеркурстильбенов

а) **Симметризация стереоизомерных α-броммеркурстильбенов KJ.** К раствору 2 г (0,0021 мол.) α-броммеркурстильбена с т. пл. 157—158° в 150 мл ацетона и 10 мл H_2O прибавлен раствор 3,35 г (0,02 мол.) KJ в 54 мл ацетона и 6,5 мл H_2O. Смесь стояла при комнатной температуре сутки. Затем осадок был отфильтрован и высушен. Получено 1,2 г (99% от теорет.) транс-α-меркурбисстильбена с т. пл. 239—241° после перекисталлизации из диоксана.

Опыт с низкоплавким α-броммеркурстильбеном проведен так же и с теми же количествами. Однако ввиду значительной растворимости цис-α-меркурбисстильбена в водном ацетоне по окончании реакции, реакционная смесь была разбавлена водой и осадок отфильтрован .Получено 0,65 г (53% от теорет.) цис-α-меркурбисстильбена с т. пл. 145—146° после перекристаллизации из бензола со спиртом и 0,95 г (7,5% от взятого количества) исходного α-броммеркурстильбена с т. пл. 119—120°.

б) **Симметризация станнитом натрия.** К раствору 2,2 г цис-α-хлормеркурстильбена в 40 мл спирта прилит раствор Na_2SnO_2 (из 3 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$

и 7,5 г NaOH в 75 мл воды). Смесь стояла 1,5 суток. Затем осадок был отфильтрован, высушен и тщательно проэкстрагирован кипящим бензолом. Бензол испарен и остаток перекристаллизован из бензола со спиртом. Получено 1,2 г (95% от теорет.) цис-α-меркурбисстильбена с т. пл. 145—147°.

В тех же условиях α-броммеркурстильбен с т. пл. 118—120° дает цис-α-меркурбисстильбен с 94%-ным выходом.

Транс-α-хлормеркурстильбен и α-броммеркурстильбен с т. пл. 157—158° симметризуются станнитом натрия на 65—70%, давая транс-α-меркурбисстильбен.

в) **Симметризация аммиаком.** 2 г транс-α-хлормеркурстильбена было растворено в 80 мл $CHCl_3$ и в раствор в течение 2 час. пропускался NH_3. По окончании реакции раствор разбавлен водой, осадок отфильтрован, высушен и тщательно проэкстрагирован кипящим ксилолом. Ксилол удален в вакууме, и остаток перекристаллизован из диоксана. Получено 0,8 г (59% от теорет.) транс-α-меркурбисстильбена с т. пл. 240—241°. В тех же условиях α-броммеркурстильбен с т. пл. 157—158° дает транс-α-меркурбисстильбен с выходом в 60%. Цис-α-хлормеркурстильбен и низкоплавкий α-броммеркурстильбен дают цис-α-меркурбисстильбен с выходом в 88%.

11. Взаимодействие диоксандибромида с олово- и ртутноорганическими производными стереоизомерных стильбенов

Все опыты с диоксандибромидом проведены одинаково. К раствору (суспензии) металлоорганического соединения в диоксане (ртутные) или бензоле (оловянные) приливался диоксановый раствор диоксандибромида. По окончании реакции растворитель удалялся в вакууме, а остаток обрабатывался 3%-ной HCl и эфиром. Из водного слоя сульфид металла осаждался H_2S (HgS осаждался количественно, высушивался и взвешивался). Из эфирного слоя выделялись стереоизомерные α-бромстильбены, а в некоторых опытах — стереоизомерные α-броммеркурстильбены. α-Бромстильбены вымывались из смеси петролейным эфиром и перекристаллизовывались из CH_3OH в твердой CO_2. α-Броммеркурстильбены перекристаллизовывались из спирта. Результаты опытов сведены в табл. 3.

12. Взаимодействие транс-α-меркурбисстильбена с бромом

К 2 г (0,0036 мол.) транс-α-меркурбисстильбена, суспендированного в 70 мл бензола, при комнатной температуре прибавлено 1,15 г (0,0072 мол.) брома. Раствор сразу обесцветился и осадок исчез. Смесь стояла 1,5 часа, затем она была обработана 3%-ной HCl и слои разделены. Из водного слоя сероводородом осаждено 0,82 г (98% от теорет.) HgS. Из бензольного слоя выделено 1,7 г (91% от теорет.) транс-α-бромстильбена с т. пл. 30—32°.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием цис-α-меркурбисстильбена и цис-α-хлормеркурстильбена с хлористым оловом получены треххлористое цис-α-стильбенилолово, цис-α-стильбенилстанноновая кислота и окись цис-ди-α-стильбенилолова.

2. Взаимодействием стереоизомерных α-меркурбисстильбенов с бромной ртутью получены стереоизомерные α-броммеркурстильбены.

3. Установлено, что ртутные производные стереоизомерных стильбенов не дают таллий- и оловоорганических производных при взаимодействии с $TlCl_3$ и сплавом олово — натрий. Транс-α-меркурбисстильбен и транс-α-хлормеркурстильбен не дают оловоорганических соединений и с $SnCl_2$.

4. Исследовано взаимодействие ртутно- и оловоорганических производных стереоизомерных стильбенов с диоксандибромидом и установлено, что оно приводит к образованию стереоизомерных α-бромстильбенов.

5. На примере изученных металлоорганических производных стильбена подтверждено правило о сохранении геометрической конфигурации в реакциях электрофильного и радикального обмена.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. А. Волькенау, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 992.
2. А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов, ДАН 60, 67 (1948).
3. А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, Уч. зап. МГУ 4, 283 (1934).
4. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, ДАН 87, 421 (1952).
5. Л. А. Яновская, А. П. Терентьев и Л. И. Беленький, ЖОХ 22, 1594 (1952).
6. D. Y. Curtin, E. E. Harris, J. Am. Chem. Soc. 73, 4519 (1951).
7. S. J. Cristol, N. L. Hause, J. S. Meek, J. Am. Chem. Soc. 73, 674 (1951).
8. А. Н. Несмеянов и Т. А. Кудрявцева, Уч. зап. МГУ 151, № 8, 57 (1951).
9. P. Pfeiffer, Ber. 45, 1817 (1912).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

Н. К. КОЧЕТКОВ, ЯНУШ ДОМБРОВСКИЙ, А. В. БАЖЕНОВА, Е. С. СЕВЕРИН и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

β-АМИНОВИНИЛКЕТОНЫ

СООБЩЕНИЕ 4. СИНТЕЗ КЕТОНОВ РЯДА ПИРИДИНА

β-Аминовинилкетоны в настоящее время легко доступны благодаря разработанному недавно в нашей лаборатории методу их синтеза [1]. В настоящем сообщении мы описываем новый синтез кетонов ряда пиридина, основанный на реакции этих соединений с изучаемыми в последние годы в нашей лаборатории β-хлорвинилкетонами. Эти соединения реагируют друг с другом уже при комнатной температуре без всякого конденсирующего средства. В случае метил-β-хлорвинилкетона и метил-β-аминовинилкетона из реакционной смеси удается выделить вещество, соответствующее по своим свойствам 2-метил-5-ацетилпиридину. Пикрат и оксим полученного соединения также по своим константам совпали с данными, известными для этих соединений из литературы. Выход 2-метил-5-ацетилпиридина достигает 50%. Эта реакция оказалась достаточно общей.

$$R{-}CO{-}CH{=}CHCl + NH_2{-}CH{=}CH{-}COR \longrightarrow \text{2-R-5-COR-пиридин} \qquad (1)$$

$R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_5H_{11}$

Наилучшие результаты получаются при работе в следующих условиях. Смесь алкил-β-хлорвинилкетона с двойным количеством алкил-β-аминовинилкетона без растворителя оставляется при комнатной температуре. Уже через несколько часов начинает выпадать осадок хлористого аммония, образующегося за счет выделяющегося при конденсации хлористого водорода, который связывается избытком β-аминовинилкетона. Через несколько дней выпадение осадка прекращается и для завершения реакции смесь можно нагревать несколько часов на водяной бане. Реакционная масса нагревается с разбавленной серной кислотой для отделения производного пиридина от других продуктов реакции, и пиридилкетон выделяется из кислого раствора обычным методом и очищается перегонкой. Этим методом, исходя из этил-, пропил- и амил-β-аминовинилкетонов и соответствующих алкил-β-хлорвинилкетонов, были получены с удовлетворительными выходами соответствующие 2-алкил-5-ацилпиридины.

Поскольку взаимодействие аминовинилкетона с β-хлорвинилкетоном могло протекать и в другом направлении, приводящем к образованию 4-алкил-3-ацилпиридинов по схеме

$$R{-}CO{-}CH{=}CH{-}Cl + NH_2{-}CH{=}CH{-}COR \longrightarrow \text{4-R-3-COR-пиридин} \qquad (2)$$

строение полученных соединений нуждалось в подтверждении. С этой целью мы подвергли одно из полученных соединений — этилпропионилпиридин — окислению перманганатом, которое должно было привести в зависимости от строения полученного соединения к пиридин-2,5-дикарбоновой кислоте или соответственно — к изохинолиновой кислоте. Кислота, выделенная из продуктов окисления с выходом в 54%, по свойствам отвечала пиридин-2,5-дикарбоновой кислоте, в чем мы окончательно убедились, получив ее диметиловый эфир, оказавшийся твердым веществом с т. пл. 162°, в то время как диметиловый эфир изохинолиновой кислоты — жидкость. Тем самым установлено, что полученные нами соединения действительно являются 2-алкил-5-ацилпиридинами и реакция проходит по первой схеме.

Исследованная реакция представляет препаративный интерес, так как методы синтеза кетонов ряда пиридина недостаточно разработаны [2], тем более трудно доступны кетоны алкилпиридинов. По своему характеру эта реакция близка к описанному Бенари синтезу кетонов пиридинового ряда действием аммиака на оксиметиленкетоны [3—5]. Реакция Бенари не может считаться достаточно разработанным методом синтеза, так как автором не уточнены выходы продуктов реакции, в ряде случаев не указаны их константы и вместе с тем известно, что эта реакция протекает с образованием побочных продуктов. Кроме того, предлагаемый в нашей работе метод имеет и то неоспоримое преимущество, что исходные алкил-β-хлорвинилкетоны и алкил-β-аминовинилкетоны легко доступны, а, главное, строение их не нуждается в особых доказательствах, в то время как строение оксиметиленкетонов обычно необходимо доказывать в каждом отдельном случае и оно до самого последнего времени является предметом обсуждения (см., например [6]).

Образование в нашей реакции 2,5-замещенных пиридинов, а не 3,4-замещенных позволяет сделать некоторые предположения о ходе этой реакции. Следует отметить, что самая реакция близка к осуществленной ранее в нашей лаборатории конденсации β-хлорвинилкетонов с β-аминокротоновым эфиром, приводящей к 2,6-диалкилникотиновым кислотам [7]. Поскольку β-аминовинилкетоны являются энаминосоединениями и по своему характеру и поведению близки к β-аминокротоновому эфиру, естественно, что и результат в обоих исследованных нами случаях один и тот же — алкильный радикал и кислородная функция находятся в 2,5-положениях образующегося пиридинового ядра. Хорошо известно, что как производные аминокротонового эфира [8], так и производные β-аминовинилкетонов [9] алкилируются с перенесением реакционного центра по α-углеродному атому. Можно думать, что и в нашем случае β-аминовинилкетоны подвергаются вначале «кетовинилированию» по α-углеродному атому, после чего в получающемся производном непредельного δ-дикетона происходит перераспределение связей и замыкается энергетически выгодная ароматическая система пиридина. Сказанное можно изобразить схемой:

$$R{-}CO{-}CH{=}CHCl + H_2N{-}CH{=}CH{-}C(=O){-}R \longrightarrow R{-}CO{-}CH{=}CH{-}CH(COR){-}CH{=}\overset{+}{N}H_2\,\bar{C}l \xrightarrow{-HCl} R{-}C(OH){=}CH{-}CH{=}C(COR){-}CH{=}NH \longrightarrow \text{2-R-5-COR-пиридин}$$

Аналогичную схему можно написать и для упомянутой выше [7] конденсации β-хлорвинилкетонов с аминокротоновым эфиром.

Мы изучали на одном примере конденсацию β-аминовинилкетонов с β-кетоацеталями, легко доступными на основе β-хлорвинилкетонов [10]. Оказалось, что при конденсации метил-β-аминовинилкетона с диметиловым ацеталем ацетоацетальдегида также получается 2-метил-5

ацетилпиридин, вполне идентичный веществу, полученному описанным выше методом.

$$CH_3COCH_2CH(OCH_3)_2 + NH_2CH{=}CH{-}COCH_3 \longrightarrow \text{2-}CH_3\text{-5-}COCH_3\text{-пиридин}$$

Однако эта реакция идет в значительно более жестких условиях — при многочасовом нагревании смеси реагентов при 135° и выход пиридилкетона ниже. Поскольку реакция в препаративном отношении уступает приведенному выше методу, то дальнейшая разработка этого варианта синтеза не проводилась. Резкое различие в условиях конденсации хлорвинилкетонов, с одной стороны, и β-кетоацеталей — с другой, не дает возможности высказать какие-либо соображения о пути этой второй реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Метил-5-ацетилпиридин. Смесь 14,3 г (0,137 мол.) метил β-хлорвинилкетона и 23,3 г (0,274 мол., 100% избытка) метил-β-аминовинилкетона оставляли на двое суток при комнатной температуре. После этого густую темную реакционную массу кипятили 5 мин. с избытком 20%-ной серной кислоты, охлаждали и извлекали трижды эфиром. Водный слой подщелачивали 40%-ным водным едким натром, извлекали эфиром, вытяжки сушили над поташом. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 95—97° (5 мм). Выход 9,4 г (50,8% теорет.). После повторной перегонки 2-метил-5-ацетилпиридин имел следующие константы: т. кип. 95—96° (5 мм); n_D^{20} 1,5319; d_4^{20} 1,0661.

Найдено %: C 70,76; 70,91; H 6,82; 6,76
C_8H_9ON. Вычислено %: C 71,08; H 6,73

Литературные данные для 2-метил-5-ацетилпиридина [3]: т. кип. 231—232°.

Оксим получали нагреванием вещества в течение 2 час. с гидроксиламином в водном спирте; бесцветные иглы с т. пл. 183° (из 40%-ного спирта).

Найдено %: N 18,58; 18,85
$C_8H_{10}ON_2$. Вычислено %: N 18,66

Литературные данные [3]: т. пл. 182°.

Пикрат получали в спиртовом растворе; желтые кристаллы с т. пл. 190° (из спирта).

Литературные данные [3]: т. пл. 190°.

2-Этил-5-пропионилпиридин. Получали аналогично из 9,3 г (0,078 мол.) этил-β-хлорвинилкетона и 15,4 г (0,156 мол.) этил-β-аминовинилкетона. Реакция протекала в течение 3 суток. Смесь обрабатывали, как указано выше. При перегонке в вакууме собирали фракцию с т. кип. 115—119° (8 мм). Выход 10,2 г (80% от теорет.). После повторной перегонки 2-этил-5-пропионилпиридин имел следующие константы: т. кип. 113—115° (7 мм); n_D^{20} 1,5160; d_4^{20} 1,0200.

Найдено %: C 73,07; 72,86; H 7,98; 8,09
$C_{10}H_{13}ON$. Вычислено %: C 73,00; H 7,98

Литературные данные для 2-этил-5-пропионилпиридина [4]: т. кип. 247—248°.

Оксим получали аналогично; бесцветные иглы с т. пл. 106,5° (из 40%-ного спирта).

Найдено %: N 16,00; 15,83
$C_{10}H_{14}ON_2$. Вычислено %: N 15,73

Литературные данные [4]: т. пл. 104°.

2-Пропил-5-бутиролпиридин. Получали аналогично из 26,4 г (0,20 мол.) пропил-β-хлорвинилкетона и 46 г (0,40 мол.) пропил-β-аминовинилкетона. Реакция продолжалась 7 дней. После аналогичной обработки при перегонке в вакууме собирали фракцию с т. кип. 133—134° (8 мм). Выход 15,5 г (41% от теорет.). После повторной перегонки 2-пропил-5-бутироилпиридин имел константы: т. кип. 134—135° (8 мм); n_D^{20} 1,5117; d_4^{20} 0,9877.

Найдено %: C 75,21; 75,07; H 8,72; 8,80
$C_{12}H_{17}ON$. Вычислено %: C 75,35; H 8,96

Литературные данные для 2-пропил-5-бутироилпиридина [5]: т. кип. 152° (13 мм); d_4^{20} 0,9782.

Оксим получали аналогично; бесцветные иглы с т. пл. 88,5° (из 40%-ного спирта).

Найдено %: N 13,79; 13,95
$C_{12}H_{18}ON_2$. Вычислено %: N 13,60

Литературные данные [5]: т. пл. 84—86°.

2-Амил-5-капроилпиридин получили аналогично из 6,8 г (0,042 мол.) амил-β-хлорвинилкетона и 11,9 г (0,085 мол.) амил-β-аминовинилкетона. Реакция продолжалась 7 дней. Смесь кипятили с 90 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 5). После аналогичной обработки при перегонке в вакууме собирали фракцию с т. кип. 183—184° (6 мм). Выход 1,9 г (18,3% от теорет.; при проведении реакции в течение 3 дней выход составлял 14%). После повторной перегонки 5-амил-5-капроилпиридин имел следующие константы: т. кип. 158—159° (3 мм); n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 0,9464.

Найдено %: C 77,54; 77,42; H 10,39; 10,32
$C_{15}H_{25}ON$. Вычислено %: C 77,73; H 10,15

Взаимодействие метил-β-хлорвинилкетона с диметиловым ацеталем ацетоацетальдегида. Смесь 25,5 г (0,20 мол.) диметилового ацеталя ацетоацетальдегида и 24,7 г (0,29 мол.) метил-β-хлорвинилкетона нагревали 70 час. при 135°. После охлаждения реакционную смесь извлекали эфиром и эфирные вытяжки сушили над поташом. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 103—106° (7 мм). Выход 8,6 г (31, 5% от теорет.). После повторной перегонки 2-метил-5-ацетилпиридин имел следующие константы: т. кип. 85—85,8° (3 мм); n_D^{20} 1,5320; d_4^{20} 1,0664.

Оксим, полученный обычным методом, имел т. пл. 182°. Смешанная проба с оксимом 2-метил-5-ацетилпиридина, полученным из хлорвинилкетона, депрессии температуры плавления не дала.

Пикрат, полученный обычным методом, имел т. пл. 190°. Смешанная проба с образцом пикрата 2-метил-5-ацетилпиридина, полученного из хлорвинилкетона, депрессии температуры плавления не дала.

Окисление 2-этил-5-пропионилпиридина. К смеси 6,13 г 2-этил-5-пропионилпиридина и 600 мл воды добавляли 51,4 г перманганата калия. Смесь нагревали при 70° в течение 2 час., а затем кипятили до обесцвечивания. Перекись марганца отфильтровывали, обрабатывали кипящей водой; соединенные фильтраты упаривали до объема в 200 мл. К горячему раствору добавляли 50 мл концентрированной соляной кислоты и смесь

оставляли на 3 дня в холодильнике. Выпавший осадок кислоты отфильтровывали и высушивали при 90° (10 мм). Выход 3,3 г (54% от теорет.), т. пл. 243°.

Так как литературные данные по температурам плавления сильно отличаются друг от друга, а также в связи с указаниями [11] о том, что получение чистой кислоты перекристаллизацией невозможно, полученный нами образец кислоты был переведен в диметиловый эфир. 2,5 г кислоты, 48,6 мл абсолютного метилового спирта и 2 мл концентрированной серной кислоты нагревали до кипения в течение 3 час. Выпавший по охлаждении осадок фильтровали и промывали метиловым спиртом. После перекристаллизации из абсолютного метилового спирта получены бесцветные иглы с т. пл. 162°. Литературные данные для диметилового эфира пиридин-2,5-дикарбоновой кислоты [11]: т. пл. 164°.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие алкил-β-аминовинилкетонов с алкил-β-хлорвинилкетонами, приводящее к 2-алкил-5-ацилпиридинам, что является методом синтеза последних.

2. Строение полученных соединений подтверждено окислением одного из них в пиридин-2,5-дикарбоновую кислоту.

3. Показано, что конденсация метил-β-аминовинилкетона с диметиловым ацеталем ацетоацетальдегида дает 2-метил-5-ацетилпиридин.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и Я. В. Домбровский Изв. АН СССР, ОХН 1955, 179.
2. Гетероциклические соединения, т. 1, ИЛ, М., стр. 456.
3. E. Benary, H. Psille, Ber. 57, 828 (1924).
4. E. Benary, Ber. 59, 2198 (1926).
5. E. Benary; Ber. 60, 914 (1927).
6. E. Royals, K. Brannock, J. Am. Chem. Soc. 75, 2050 (1953).
7. Н. К. Кочетков, А. Гонсалес и А. Н. Несмеянов, ДАН 79, 609 (1951)
8. R. Robinson, J. Chem. Soc. 109, 1036 (1916).
9. К. Н. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 47.
10. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 395.
11. H. Mayer, F. Staffen, Monatsh. 34, 519 (1913).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

Е. И. ВАСИЛЬЕВА и Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

ОТДЕЛЕНИЕ АМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОТ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ ПРИ ПОМОЩИ КАТИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

При аммонолизе хлоркарбоновых кислот соответствующие аминокислоты образуются в смеси с хлористым аммонием. Как известно, разделение указанных веществ в тех случаях, когда растворимости аминокарбоновой кислоты и хлористого аммония в обычных растворителях, применяемых для этой цели (метиловый спирт, диэтиламин и др.), близки, осуществляется обработкой смеси избытком окиси свинца или окиси серебра. Этот метод весьма трудоемкий и не всегда приводит к цели.

В последние годы для выделения и разделения смеси аминокарбоновых кислот все большее применение находят ионообменные смолы [1]. В литературе имеется мало сведений о выделении аминокарбоновых кислот из их хлоргидратов, а также о разделении аминокарбоновых кислот и хлористо-о аммония при помощи ионообменных смол. Здесь можно упомянуть работы, в которых описано применение анионитов для выделения α-аланина [2] и ε-аминокапроновой кислоты [3] из их чистых хлоргидратов или из хлоргидрата в смеси с хлористым аммонием [2].

Насколько нам известно, разделение аминокарбоновых кислот и хлористого аммония при помощи катионообменных смол не описано. Казалось особенно привлекательным применить для нашей цели сульфокатиониты ввиду широкой доступности разнообразных катионообменных смол этого типа, обладающих высокой емкостью, механической прочностью, химической стойкостью и другими необходимыми качествами. Сульфокатиониты, как известно, связывают аминокислоты достаточно прочно, что должно дать возможность отделить аминокислоты от примесей кислых и нейтральных веществ при помощи простой отмывки водой колонки после фильтрования раствора, содержащего аминокислоту.

Применяя катиониты СБС и СДВ-3, содержащие сульфогруппы*, нам удалось отделить от примеси хлористого аммония гликоколь, ω-аминовалериановую, ω-аминоэнантовую и ω-аминопеларгоновую кислоты. Выделение этих аминокислот было проведено как из эквимолекулярной смеси аминокислот и хлористого аммония, так и из реакционных смесей, полученных при аммонолизе соответствующих хлоркарбоновых кислот водным аммиаком. В последних случаях содержание аминокислоты в реакционной смеси определялось в аликвотной доле методом Ван-Слайка. Была также показана возможность получения свободной ω-аминоэнантовой кислоты из ее хлоргидрата посредством тех же катионитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Большая часть опытов проведена на колонках, содержащих 35—40 г воздушно-сухой смолы. Высота столба при диаметре колонки в 2 см достигает 35—40 см. Загрузка колонок и работа с ними проводилась, как

* Все смолы, испытанные нами, были любезно предоставлены нам И. П. Лосевым, Е. Б. Тростянской и А. С. Тевлиной, которым приносим нашу искреннюю благодарность.

обычно [4]. Нами была изучена емкость до проскока катионита СБС как по ω-аминоэнантовой кислоте, так и по хлористому аммонию. Динамическая емкость по хлористому аммонию определялась титрованием соляной кислоты в фильтрате.

За ходом поглощения и вытеснения ω-аминоэнантовой кислоты удобно следить по качественной реакции с нингидрином, которая применима и для ω-аминокарбоновых кислот. Количество аминокислоты, связанной катионитом, определялось вытеснением аминокислоты при промывании катионита 5%-ным раствором аммиака с последующим выпариванием элюата. Емкость до проскока по ω-аминоэнантовой кислоте оказалась равной 125 мг/г смолы при скорости фильтрования 6%-ного раствора 2 мл/мин. см². Емкость до проскока по хлористому аммонию оказалась равной 50 мг/г смолы при скорости фильтрования 3%-ного раствора 2—7 мл/мин. см².

На смесях ω-аминоэнантовой кислоты и хлористого аммония было изучено влияние концентрации и скорости пропускания раствора на динамическую емкость смолы по аминокислоте, влияние скорости пропускания и концентрации аммиака на полноту снятия аминокислоты. Разделяемая смесь содержала 70% ω-аминоэнантовой кислоты и 30% NH_4Cl (табл. 1).

Таблица 1

Опыты	Количество смеси в г	Концентрация смеси в %	Линейная скорость в мл/мин·см²	Проскок в г	Концентрация водного NH_3 в %	Линейная скорость пропускания в мл/мин·см² *	Объем элюата в мл	Получено аминокислоты в г **	Емкость по аминокислоте в мг/г смолы
1	4,8	10	1,5—2	—	10	1—1,5	350	2,86	71
2	6	10	1,5	0,40	10	4	425	3,37	84
3	6	10	3	0,77	5	1—1,5	335	3,13	78
4	6	10	8	1,62	5	1—1,5	325	2,50	62
5	6	15	1,5—2	0,37	5	1—1,5	375	3,80	95
6	2	5	1,5—2	0,10	5	1,5	220	1,26	97

* Опыты 1—5 проведены на колонке с 40 г смолы, опыт 6 — с 13 г.

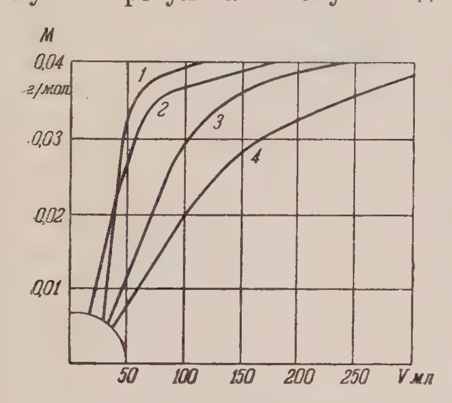
** Полученная кислота плавилась при 183—184°, исходная кислота имела т. пл. 186—187°.

Этими опытами показано, что увеличение концентрации NH_3 с 5 до 10% не уменьшает объема раствора, необходимого для элюирования (опыты 1 и 3), что элюирование лучше проводить с линейной скоростью в 1—1,5 мл/мин. см² (опыты 2 и 3). Концентрация исходного раствора в известных пределах почти не сказывается на сорбируемости аминокислоты (опыты 2, 5, 6), увеличение же скорости фильтрования исходного раствора выше 1,5—2 мл/мин. см² увеличивает проскок аминокислоты в фильтрат (опыт 2, 3, 4).

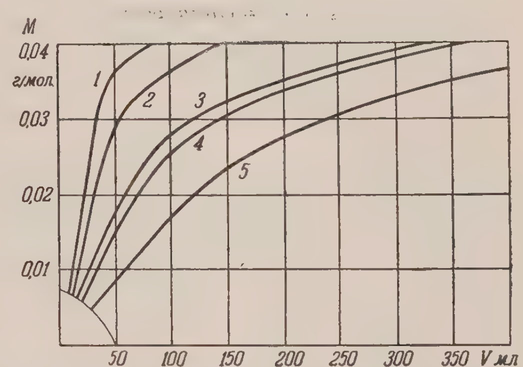
На фиг. 1 представлены выходные кривые для гликоколя, α-аминовалериановой, ω-аминоэнантовой и ω-аминопеларгоновой кислот для катионита СДВ-3. Из фиг. 1 видно, что наиболее легко вытесняется аммиаком гликоколь (кривая *1*), а наиболее трудно — ω-аминопеларгоновая кислота (кривая *4*). Из фиг. 1 также видно, что в первой половине всего объема элюата содержится от 75 до 95% всего количества вытесняемой аминокислоты.

На фиг. 2 представлены выходные кривые для ω-аминоэнантовой кислоты и катионитов СБС, СБСР, СДВ-1, МСФ и РФ. Некоторые данные, характеризующие перечисленные катиониты, даны в литературе [5—8]. Из фиг. 2 видно, что наиболее легко аминокислота вытесняется с катионита СДВ-1, наиболее трудно — с катионита РФ.

Для вышеупомянутых катионитов определена также емкость до проскока по ω-аминоэнантовой кислоте. Эти данные представлены в табл. 2; лучшие результаты получены для катионита СДВ-1.



Фиг. 1. Выходные кривые для: *1*—гликоколя; *2*—ω-аминоэнантовой кислоты; *3*— α-аминовалериановой кислоты; *4* — ω-аминопеларгоновой кислоты



Фиг. 2. Выходные кривые ω-аминоэнантовой кислоты для катионитов: *1*— СДВ-1; *2*—МСФ; *3* — СБСР; *4* — СБС; *5*— РФ

Было поставлено несколько укрупненных опытов очистки аминокислот от хлористого аммония. Эти опыты показали, что при переходе на большие колонны результаты, полученные на колонке в 40 г, подтвердились. При работе на больших колоннах резко снижается количество 5%-ного раствора аммиака, требующегося для полного вытеснения аминокислот, так как конечные разбавленные элюаты используются повторно в следующем цикле элюирования. В табл. 3 сопоставлены результаты, которые показывают, что предложенный метод разделения аминокислот и хлористого аммония применим как к α-аминокислотам (опыты 1 и 2), так и к ω-аминокарбоновым кислотам (опыты 3—5). Во всех случаях аминокислоты выделялись с выходом в 95—99% от загруженного и не содержали хлора (опыты 1—5). Выделение аминокислот из реакционной смеси после аммонолиза соответствующих хлоркарбоновых кислот идет также хорошо (опыты 3—5).

Таблица 2

Марка катионита	Количество смолы в г	Количество смеси * в г	Конц. смеси в %	Проскок в г	Объем ** элюата в мл	Снято аминокислоты в г	Емкость по аминокислоте в мг/г смолы
МСФ	40	8	10	0,04	150	5,53	138
СДВ-1	35	8	10	—	100	5,55	158
СБСР	35	5,8	10	1,0	200	3,24	92
СБС	30	4,5	10	—	200	3,11	103
РФ	6	2,5	10	0,65	140	1,0	62

* Смесь содержит 70% аминокислоты и 30% NH_4Cl. Раствор смеси пропускался через катионит со скоростью 1,5—2 мл/мин·см².

** Элюирование производилось со скоростью 1—1,5 мл/мин·см².

Из табл. 3. также видно, что катиониты, содержащие сульфогруппы, способны связывать аминокислоты и из их хлоргидратов (опыт 6). Так, при пропускании чистого хлоргидрата ω-аминоэнантовой кислоты через катионит СБС была получена ω-аминоэнантовая кислота с выходом в 96%, совершенно не содержащая хлориона.

Таблица 3*

№ опыта	Марка катионита	Количество смеси в г	Количество аминокислоты в смеси в г	Аминокислота	Концентр. раствора по сумме веществ в %	Скорость фильтрования в мл/мин.	Объем элюата в мл	Количество аминокислоты в г	в %
1	СДВ-3	5	3	Гликоколь	10	5—6	150	2,97	99
2	СДВ-3	7	4,9	α-Аминовалериановая	10	5—6	200	4,85	99
3**	СБС	—	5	ω-Аминоэнантовая . . .	10	4—5	220	4,90	98
4**	СДВ-3	—	5,5	ω-Аминоэнантовая . . .	10	4—5	100	5,45	99
5**	СДВ-3	—	16,3	ω-Аминопеларгоновая	6	15	700	15,52	95
6***	СБС	—	4	ω-Аминоэнантовая . . .	7	4—5	200	3,87	96,7

* В таблицу помещены средние результаты из нескольких повторных опытов.

** В этих опытах аминокислоты были получены аммонолизом соответствующих хлоркарбоновых кислот. Содержание ω-аминокислоты в растворе было определено по методу Ван-Слайка.

*** Выделение аминокислоты из чистого хлоргидрата.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод разделения аминокарбоновых кислот и хлористого аммония посредством катионообменных смол.

2. Показана возможность выделения некоторых аминокарбоновых кислот из их хлоргидратов посредством катионообменных смол.

3. Показано, что отечественные катиониты СБС, СБСР и СДВ могут быть с успехом применены для разделения аминокарбоновых кислот и хлористого аммония.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
23.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Усп. биол. 35, 168 (1953).
2. S. R. Buc, J. H. Ford, E. C. Wils, J. Am. Chem. Soc. 67, 92 (1945).
3. Organic Syntheses 32, 13 (1952).
4. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская и А. С. Тевлина, Инструкция по получению обессоленной воды методом фильтрации через смоляные сорбенты, Изд. МХТИ, 1950.
5. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев и А. С. Тевлина, Усп. хим. № 1,73 (1955).
6. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская и А. С. Тевлина, Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 103.
7. Е. Б. Тростянская, Рефераты докладов на совещании по применению хроматографического метода Цвета в химическом анализе, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 46.
8. Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин и К. В. Филиппова, Ж. анал. хим. № 3, 135 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

И. Ф. ЛУЦЕНКО, Р. М. ХОМУТОВ и Л. В. ЕЛИСЕЕВА

ПРИСОЕДИНЕНИЕ СОЛЕЙ РТУТИ К ПРОСТЫМ ВИНИЛОВЫМ ЭФИРАМ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕРКУРИРОВАННЫХ АЦИЛАЛЕЙ*

Широко исследованная реакция присоединения солей ртути в водных растворах к веществам, содержащим этиленовую связь, как известно, протекает таким образом, что по месту разрыва кратной связи становятся гидроксильная группа и остаток ртутной соли. В случае олефинов это приводит к образованию спиртов, содержащих в β-положении остаток ртутной соли [1]. При замене водной среды на спиртовую [2] или аминную [3] вместо оксигруппы в продукт присоединения входят алкоксил- или $—NR_2$-группы. Присоединение солей ртути к олефинам можно осуществить и в среде жирных карбоновых кислот [4]. В этом случае к двойной связи присоединяются остаток ртутной соли и ацилоксигруппа (соответствующая кислоте, применяемой в качестве среды).

Общим для всех этих реакций является активное участие растворителя. Любой из конечных продуктов содержит в молекуле остаток растворителя (— OH, — OR, — NR_2, RCOO—). Что касается механизма реакции присоединения солей ртути к олефиновой связи, то на основании исследования кинетики этой реакции принято считать, что присоединению предшествует взаимодействие ртутной соли с растворителем [5, 6]. Следовательно, весь процесс в случае проведения реакции в водной среде может быть представлен следующей схемой:

$$HgX_2 + H_2O \rightleftarrows Hg\begin{matrix} X \\ OH \end{matrix} + HX;$$

$$Hg\begin{matrix} X \\ OH \end{matrix} + RCH = CH_2 \rightleftarrows RCH(OH)CH_2HgX.$$

Попытка расчленить реакцию присоединения солей ртути к алкенам с целью выделения промежуточных продуктов типа $RCHXCH_2HgX$ и изучения их гидролиза (или алкоголиза), предпринятая Райтом на примере присоединения уксуснокислой ртути к циклогексену и стиролу в диоксане, ясных результатов не дала [6]. Такого типа прямое присоединение солей ртути без участия растворителя хорошо известно для соединений с тройной связью и изучено на примере углеводородов [7, 8], спиртов [9] и кетонов [10] ацетиленового ряда.

Учитывая большую реакционную способность простых виниловых эфиров, мы предполагали возможным осуществить присоединение к ним соли ртути без участия растворителя и синтезировать таким образом соединения типа $XHgCH_2CH(OR)X$. Проведенные опыты показали, что

* Сообщение из лаборатории акад. А. Н. Несмеянова.

уксуснокислая ртуть действительно быстро присоединяется по кратной связи простых виниловых эфиров (винилметиловый, винилэтиловый, винилизопропиловый, винилбутиловый, винилфениловый) по схеме:

$$CH_2 = CHOR + (CH_3COO)_2Hg \rightarrow CH_3COOHgCH_2 \left\langle \begin{matrix} OR \\ OCOCH_3 \end{matrix} \right.$$

Этой реакцией нами синтезированы с выходами, близкими к количественным, ртутноорганические соединения нового типа — меркурированные ацилали. В случае винилметилового и винилэтилового эфиров реакция с уксуснокислой ртутью проводилась в абсолютном серном эфире, в случае винилфенилового эфира — в абсолютном ацетоне, в случае винилизопропилового и винилбутилового эфиров — без растворителя. Меркурированные ацилали, полученные из винилметилового, винилэтилового и винилфенилового эфиров, представляют собой кристаллические соединения, а полученные из двух остальных виниловых эфиров — вязкие масла. Все эти соединения довольно неустойчивы — на воздухе они легко гидролизуются, а при хранении в эксикаторе в течение нескольких суток разлагаются; при растворении в воде быстро гидролизуются в меркурированный ацетальдегид.

Интересно отношение меркурированных ацилалей к ряду реагентов (иодистый натрий,триэтилфосфит, хлористый ацетил, едкая щелочь и др.). При действии этих соединений меркурированные ацилали легко разлагаются на исходные компоненты — соль ртути и виниловый эфир. При действии иодистого натрия на меркурированные ацилали проходит следующая реакция:

$$CH_3COOHgCH_2CH(OR)OCOCH_3 + 4NaJ \rightarrow CH_2 = CHOR + Na_2[HgJ_4] + 2CH_3COONa.$$

Исходный виниловый эфир получен и при взаимодействии меркурированных ацилалей с триэтилфосфитом. Кроме винилового эфира, получены металлическая ртуть и уксусноэтиловый эфир. Реакция может быть представлена следующей схемой:

$$CH_3COOHgCH_2CH(OR)OCOCH_3 + P(OC_2H_5)_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2 = CHOR + Hg + \left[\begin{matrix} CH_3COO \\ \\ CH_3COO \end{matrix} \!\!>\! P \!\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} \right]$$

$$\downarrow$$

$$2CH_3COOC_2H_5 + (C_2H_5OPO_2)_x$$

Таким образом, здесь мы имеем случай алкилирования при помощи триэтилфосфита. Отдельно проведенная реакция между уксуснокислой ртутью и триэтилфосфитом также привела к этилацетату.

При действии хлористого ацетила меркурированные ацилали легко разлагаются, повидимому, следующим образом:

$$CH_3COOHgCH_2CH(OR)OCOCH_3 + CH_3COCl \rightarrow (CH_3CO)_2O + CH_2 = CHOR + CH_3COOHgCl$$

Образующаяся соль ртути вызывает полимеризацию винилового эфира. Если в реакцию ввести сразу два моля хлористого ацетила, то моментально наступает полное осмоление освобождающегося винилового эфира.

При действии раствора едкой щелочи на меркурированные ацилали во всех случаях, за исключением соединения, полученного из винилфенилового эфира, осаждается окись ртути.

Таким образом, весь ряд рассмотренных реакций, при которых меркурированные ацилали легко разлагаются на исходные соединения —

виниловый эфир и соль ртути и, следовательно, ведут себя как типичные комплексные соединения, не позволяет однозначно решить вопрос о структуре этих соединений. Рашающей реакцией для суждения о том, являются ли меркурированные ацилали продуктами присоединения соли ртути к виниловому эфиру или построены комплексно, оказалась реакция бромирования.

Если меркурированные ацилали имеют комплексную структуру типа $(CH_3COO)_2\ Hg \cdot CH_2 = CHOR$, то при бромировании должны образоваться известные дибромиды виниловых эфиров:

$$(CH_3COO)_2Hg \cdot CH_2 = CHOR + Br_2 \rightarrow BrCH_2CH(OR)Br + (CH_3COO)_2Hg.$$

Если же меркурированные ацилали построены не комплексно, а являются продуктами присоединения соли ртути по кратной связи виниловых эфиров, то бромирование должно привести к получению бромированных ацилалей:

$$CH_3 \cdot COOHgCH_2CH(OR)OCOCH_3 + Br_2 \rightarrow BrCH_2CH(OR)OCOCH_3 + CH_3COOHgBr.$$

При проведении бромирования меркурированных ацилалей установлено, что образуются не дибромиды виниловых эфиров, а бромацилали. Бромацилали являются довольно неустойчивыми соединениями, которые уже при коротком хранении и умеренном нагревании быстро разлагаются.

Все химическое поведение меркурированных ацилалей позволяет сделать вывод, что здесь мы имеем новый случай широко изученного в последнее время двойственного реагирования органических соединений, обусловленного σ-сопряжением связей [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноэтилацеталя. К 3,2 г (0,01 мол.) уксуснокислой ртути прибавляли 10 мл абсолютного серного эфира и к охлажденной смеси приливали 0,72 г (0,01 мол.) винилэтилового эфира. Уксуснокислая ртуть быстро растворялась. При охлаждении реакционной смеси льдом с солью выпадал ацетат ацетоксимеркурацетальдегидмоноэтилацеталя; выход 3,6 г (92,3% от теорет.); т. пл. 38—39° (из эфира).

Найдено %: C 24,28; 23,94; H 3,78; 3,64; Hg 51,90; 51,89
$CH_3COOHgCH_2CH(OC_2H_5)OCOCH_3$. Вычислено %: C 24,61; H 3,59; Hg 51,44

Получение ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмонометилацеталя. К 6,4 г (0,02 мол.) уксуснокислой ртути прибавляли 20 мл абсолютного серного эфира и при охлаждении смесью льда с солью приливали 4 мл винилметилового эфира. Выход ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмонометилацеталя 7 г (91,7% от теорет.); т. пл. 48—49° (из ацетона).

Найдено %: Hg 53,84
$CH_3COOHgCH_2CH(OCH_3)OCOCH_3$. Вычислено %: Hg 53,26

Получение ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноизопропилацеталя и ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмонобутилацеталя. К 3,2 г (0,01 мол.) уксуснокислой ртути при охлаждении приливали 0,86 г (0,01 мол.) винилизопропилового эфира. Полученное масло откачивали в вакууме в течение часа от следов винилизопропилового эфира. Выход ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноизопропилацеталя 4 г (количественный)

Найдено %: Hg 49,63; 49,75
$CH_3COOHgCH_2CH(OC_3H_7)OCOCH_3$. Вычислено %: Hg 49,60

Аналогичным образом из уксуснокислой ртути и винилбутилового эфира получен с количественным выходом ацетат ацетоксимеркурацетальдегидмонобутилацеталя.

Найдено %: Hg 48,19; 48,40
$CH_3COOHgCH_2CH(OC_4H_9)OCOCH_3$. Вычислено %: Hg 47,92

Получение ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмонофенилацеталя. К охлажденной взвеси 3,2 (0,01 мол.) уксуснокислой ртути в 10 мл сухого ацетона приливали 1,2 г (0,01 мол.) винилфенилового эфира. После полного растворения ртутной соли реакционную смесь охлаждали льдом с солью. Кристаллы ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмонофенилацеталя отсасывали; выход 4 г (93,1% от теорет.); т. пл. 96—97° (из эфира).

Найдено %: Hg 45,95; 46,07
$CH_3COOHgCH_2CH(OC_6H_5)OCOCH_3$. Вычислено %: Hg 45,73

Гидролиз ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноэтилацеталя. К раствору 3,9 г (0,01 мол.) ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноэтилацеталя в 10 мл воды приливали раствор 0,75 г (0,01 мол.) хлористого калия в 5 мл. воды. Кристаллы хлормеркурацетальдегида отсасывали; выход 2,8 г (количественный); т.пл. 128—129° (из воды). Проба смешанного плавления с хлормеркурацетальдегидом, полученным из винилэтилового эфира, депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: Hg 71,95: 72,22
$ClHgCH_2CHO$. Вычислено %: Hg 71,88

Взаимодействие ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноэтилацеталя с иодистым натрием. К 36 г (0,24 мол.) иодистого натрия в 100 мл сухого циклогексанона при охлаждении льдом с солью приливали раствор 23,4 г (0,06 мол.) ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноэтилацеталя в 15 мл сухого циклогексанона. Сразу же все загустевало. Из реакционной массы на водяной бане отогнана фракция с т. кип. 35—36°; выход 2,1 г (48,6% от теорет.). После перегонки полученный винилэтиловый эфир имел следующие константы: т. кип. 35—36°; n_D^{20} 1,3775; d_4^{20} 0,7545; найдено *MR* 21,97; вычислено *MR* 21,85.

Литературные данные [12]: т. кип. 36—36,1°; n_D^{20} 1,3779; d_4^{20} 0,7531. Выделенный из реакции винилэтиловый эфир количественно переведен в хлормеркурацетальдегид [13].

Взаимодействие ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноэтилацеталя с хлористым ацетилом. К раствору 12 г (0,03 мол.) ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноэтилацеталя в 10 мл абсолютного серного эфира осторожно приливали 2,2 мл (0,03 мол.) хлористого ацетила. Реакционная смесь заметно разогревалась. Эфир отгоняли на водяной бане. При перегонке в вакууме собирали фракцию с т. кип. 35—36° (10 мм), представляющую собой уксусный ангидрид; выход 1,7 г (56,6% от теорет.). В перегонной колбе в остатке густая светлокоричневая масса (полимер винилэтилового эфира). Вторично перегнанный уксусный ангидрид имел следующие константы: т. кип. 36° (10 мм); n_D^{20} 1,3895; d_4^{20} 1,0779; найдено *MR* 22,43; вычислено *MR* 22,34. Полученный уксусный ангидрид переведен в ацетанилид.

Взаимодействие ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноэтилацеталя с триэтилфосфитом. К 27,3 (0,07 мол.) ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноэтилацеталя приливали 11,7 г (0,07 мол.) триэтилфосфита. Реакционная смесь заметно разогревалась, и сразу же выделялась металлическая ртуть. Из реакционной смеси на водяной бане отогнана первая фракция с т. кип. 35—36°, представляющая собой винилэтиловый эфир. Выход 3,5 г (70% от теорет.); n_D^{20} 1,3782; d_4^{20} 0,7564; найдено *MR* 21,96;

вычислено *MR* 21,85. При температуре 75—78° собрана вторая фракция, из которой выделен уксусноэтиловый эфир; выход 8,2 г (86,6% от теорет.); т. кип. 76—77°; n_D^{20} 1,3733; d_4^{20} 0,9016; найдено *MR* 22,25; вычислено *MR* 22,32.

Литературные данные [14]: т. кип. 77,1°; n_D^{20} 1,3728; d_4^{20} 0,901.

Реакция триэтилфосфита с уксуснокислой ртутью. К 16 г (0,05 мол.) уксуснокислой ртути приливали 8,8 г (0,05 мол.) триэтилфосфита. Немедленно выделялась металлическая ртуть; реакционная смесь сильно разогревалась. По окончании реакции отогнана фракция с т. кип. 74—78°; выход 4,8 г (54,5% от теорет.). После повторной перегонки получен уксусноэтиловый эфир со следующими константами: т. кип. 76—77°; n_4^{20} 1,3735; d_4^{20} 0,8974; найдено *MR* 22,33; вычислено *MR* 22,32.

Бромирование меркурированных ацилалей. К раствору 19,5 г (0,05 мол.) ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноэтилацеталя в 50 мл сухого четыреххлористого углерода при размешивании и охлаждении (смесь льда с солью) медленно прикапывали 2,5 мл (0,05 мол.) брома в 10 мл сухого четыреххлористого углерода. После того как прибавлен весь бром, смесь размешивали еще в течение нескольких минут, осадок отсасывали и промывали сухим четыреххлористым углеродом. Из фильтрата отгоняли в вакууме растворитель, а остаток перегоняли. Ацетат бромацетальдегидмоноэтилацеталя перегонялся при т. кип. 77—79° (15 мм); выход 5,7 г (54% от теорет.); n_D^{20} 1,4415; d_4^{20} 1,3610; найдено *MR* 40,98; вычислено *MR* 40,97.

Найдено %: C 34,10; H 5,45
$BrCH_2CH(OC_2H_5)OCOCH_3$. Вычислено %: C 34,12; H 5,21

В условиях, аналогичных описанным, проведено бромирование 40,4 г (0,1 мол.) ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмоноизопропилацеталя. Выход ацетата бромацетальдегидмоноизопропилацеталя 12,5 г (55,6% от теорет.); т. кип. 58° (5 мм); n_D^{20} 1,4457; d_4^{20} 1,3240; найдено *MR* 45,31; вычислено *MR* 45,58.

Найдено %: C 37,69; 37,96; H 5,82; 6,09
$BrCH_2CH(OC_3H_7)OCOCH_3$. Вычислено %: C 37,35; H 5,82

Бромированием 41,6 г (0,01 мол.) ацетата ацетоксимеркурацетальдегидмонобутилацеталя получен ацетат бромацетальдегидмонобутилацеталя; выход 10,4 г (43,5% от теорет.); т. кип. 69—72° (5 мм); n_D^{20} 1,4445; d_4^{20} 1,2872; найдено *MR* 49,38; вычислено *MR* 50,02

Найдено %: C 40,11; 40,30; H 6,40; 6,44
$BrCH_2CH(OC_4H_9)OCOCH_3$. Вычислено %: C 40,18; H 6,32

ВЫВОДЫ

1. Присоединением уксуснокислой ртути к простым виниловым эфирам получены меркурированные ацилали общего вида

$$CH_3COOHgCH_2CH\begin{cases} OR \\ OCOCH_3 \end{cases},$$

где

$$R = CH_3,\ C_2H_5,\ i\text{-}C_3H_7,\ C_4H_9,\ C_6H_5$$

2. Исследованием химического поведения меркурированных ацилалей установлена способность их к двойственному реагированию.

3. Синтезированы бромацилали

$$BrCH_2CH\langle^{OR}_{OCOCH_3},$$

где

$$R = C_2H_5,\ i\text{-}C_3H_7,\ C_4H_9.$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. K. A. Hofmann, J. Sand, Ber. **33**, 1340 (1900).
2. W. Schoeller, W. Schrauth, R. Struensee, Ber. **43**, 695 (1910).
3. Р. Х. Фрейдлина и Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР, ОХН **1945**, № 2, 128.
4. G. Hügel, J. Hibou, Chim. Ind. **21**, No 2 (bis), 296 (1929).
5. J. Chatt, Chem. Rev. 48, 7 (1951).
6. G. Wright, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1993 (1935).
7. А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина, ДАН **24**, 59 (1940).
8. А Е. Борисов, В. Д. Вильчевская и А. Н. Несмеянов, ДАН **90**, 383 (1953).
9. А. Н. Несмеянов и Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН **1949**, 76.
10. А. Н. Несмеянов и Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН **1949**, 305.
11. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ **132**, 5 (1950).
12. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
13. А Н Несмеянов, И. Ф. Луценко и Н. Н. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 63.
14. Справочник химика, Госхимиздат, 1951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

А. Е. АРБУЗОВ и Н. А. РАЗУМОВА

СВОЙСТВА И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРОВ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

СООБЩЕНИЕ 1. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Первые представители алкилциклических эфиров фосфористой кислоты были синтезированы и изучены А. Е. Арбузовым и Зороастровой в 1945 г. [1]. Позднее подобные соединения изучались А. Е. Арбузовым совместно с Ризположенским [2] и Азановской [3]. Некоторые исследования в этом направлении проведены Кабачником и Российской [4]. Лукасом и сотрудниками [5] получены некоторые эфиры пропиленгликольфосфористой кислоты. Изучение циклических эфиров А. Е. Арбузовым с сотрудниками показало, что алкилциклические эфиры фосфористой кислоты во многом сходны по своим свойствам с эфирами фосфористой кислоты с открытой цепью, но в ряде свойств отличаются от последних [1, 2].

Для дальнейшего изучения превращений алкил- и арилциклических эфиров фосфористой кислоты нами были получены эфиры пропиленгликольфосфористой кислоты, как известные в литературе, так и вновь синтезированные, с общей формулой:

$$\begin{matrix} CH_3 - CH - O \\ | \\ CH_2 - O \end{matrix} \Big> P - OR,$$

где

$$R = CH_3;\quad C_2H_5;\quad n\text{-}C_3H_7;\quad i\text{-}C_3H_7;\quad n\text{-}C_4H_9;\quad i\text{-}C_4H_9;\quad n\text{-}C_6H_{13};\quad n\text{-}C_7H_{15};\quad n\text{-}C_8H_{17};\quad C_6H_5.$$

Первые представители эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты были получены до нас Лукасом с сотрудниками [5]; изучением их превращений Лукас не занимался. Константы некоторых полученных нами эфиров совпадают с данными Лукаса. Последние четыре представителя синтезированы нами впервые и их константы даны в табл. 1.

Эфиры были получены или действием алкоксидихлорфосфинов на пропиленгликоль, или действием спирта на хлорангидрид пропиленгликольфосфористой кислоты в присутствии пиридина. Для последней цели был получен хлорангидрид пропиленгликольфосфористой кислоты. Из хлорангидрида получена также соответствующая свободная кислота. Константы последней приведены в табл. 1, поскольку она не охарактеризована Лукасом.

Одной из характерных реакций на соединения с трехвалентным фосфором является реакция присоединения серы. Присединение серы к эфирам пропиленгликольфосфористой кислоты происходит с выделением тепла. Так, при присоединении серы к метиловому эфиру пропиленгликольфосфористой кислоты, исходя из 8 г эфира, температура с 18° поднимается до 206°. С увеличением радикала эфира реакция присоединения идет менее энергично и подъем температуры соответственно уменьшается.

Таблица 1

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	MR		Анализ на фосфор в %	
					вычислено	найдено	вычислено	найдено
$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ \quad\quad | \quad\quad\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P-OC_6H_{13}\text{-}n$	109,5—111 (15)	1,0369	1,0190	1,4465	54,62	54,0	15,05	15,03; 14,96
$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ \quad\quad | \quad\quad\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P-OC_7H_{15}\text{-}n$	130—132 (16)	1,0140	0,9974	1,4468	59,24	58,82	14,09	13,89; 13,83
$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ \quad\quad | \quad\quad\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P-OC_8H_{17}\text{-}n$	134—135 (10)	1,0031	0,9858	1,4470	63,86	63,56	13,25	13,23; 13,47
$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ \quad\quad | \quad\quad\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P-OC_6H_5$	121—121,5 (11)	1,2010	1,1820	1,5201	51,03	50,91	15,66	15,60; 15,75
$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ \quad\quad | \quad\quad\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P-OH$	96,5—97,5 (1)	—	—	1,4705	—	—	25,40	25,03; 25,04

Путем присоединения серы к некоторым эфирам пропиленгликольфосфористой кислоты получены смешанные эфиры тиофосфорной кислоты, константы которых даны в табл. 2.

Таблица 2

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	Анализ на фосфор в %	
				вычислено	найдено
CH_3-CH-O, CH_2-O ⟩ $P(=S)-OCH_3$	136—138 (2,5)	1,3001	1,4930	18,45	18,36; 18,35
CH_3-CH-O, CH_2-O ⟩ $P(=S)-OC_2H_5$	102—104 (0,5)	1,2072	1,4762	17,03	17,14; 17,02
CH_3-CH-O, CH_2-O ⟩ $P(=S)-OC_3H_7$-*n*	99—101 (0,2)	1,1221	1,4662	15,88	15,82; 16,00
CH_3-CH-O, CH_2-O ⟩ $P(=S)-OC_4HP$-*i*	86,5—88 (0,12)	1,1232	1,4705	14,76	14,63; 14,50
CH_3-CH-O, CH_2-O ⟩ $P(=S)-OC_6H_{13}$-*n*	118,5—119 (0,15)	1,0891	1,4725	13,03	12,95; 13,16

Тиоэфиры — бесцветные жидкости; первый их представитель обладает неприятным меркаптанным запахом. С увеличением алкильного радикала запах уменьшается и смешанный тиоэфир с гексиловым радикалом почти не имеет запаха.

Подобная же реакция присоединения к этиловому эфиру пропиленгликольфосфористой кислоты была осуществлена с селеном. Хотя реакция присоединения селена и идет с разогреванием, но даже при нагревании смеси до 130° не весь селен входит в реакцию. При разгонке в высоком вакууме продукт почти полностью разлагается с выделением селена.

В результате получено небольшое количество аналитически чистого смешанного эфира селенофосфорной кислоты состава:

CH_3-CH-O, CH_2-O ⟩ $P(-Se)-OC_2H_5$ с т. кип. 107° (0,25 мм); n_D^{20} 1,4923

К эфирам пропиленгликольфосфористой кислоты легко присоединяются одногалоидные соли меди с большим выделением тепла, но кристаллических продуктов не получено. Интересные превращения эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты будут описаны во второй нашей статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез н. гексилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты

В трехгорлую колбу емкостью в 2 л, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, защищенным хлор-

кальциевой трубкой, помещалось 36,5 г н. гексилового спирта, 22 г пиридина, 1000 мл абсолютного эфира. При наружном охлаждении реакционной колбы снегом с солью и энергичном перемешивании было прилито 50 г хлорангидрида пропиленгликольфосфористой кислоты с такой скоростью, чтобы температура в колбе не поднималась выше —5°. После того, как был прилит весь хлорангидрид, охлаждение реакционной колбы прекращалось, а перемешивание продуктов реакции продолжалось еще 1,5 часа при комнатной температуре. Выпавший осадок солянокислого пиридина отфильтровывался на нучфильтре и промывался 3—4 раза на фильтре сухим эфиром. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. В результате двух фракционных разгонок (первый раз с видмеровским дефлегматором, а второй раз из арбузовской колбы) выделено гексилового эфира с т. кип. 109,5—111° в количестве 14 г (19% от теорет.); d_0^0 1,0359 d_0^{20} 1,0190; n_D^{20} 1,4465; найдено *MR* 54,00; вычислено *MR* 54,62

Найдено %: P 15,03; 14,96
$C_9H_{19}O_3P$. Вычислено %: P 15,05

Эфир — бесцветная жидкость со своеобразным запахом, плохо растворяется в органических растворителях.

Синтез н. гептилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты

Методика получения н.гептилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты такая же, как в предыдущем синтезе. Из 57,1 г хлорангидрида, 47,1 г гептилового спирта и 32,1 г пиридина в 800 мл эфира получено 27 г н.гептилового эфира (29% от теорет.) с т. кип. 130—132° (16 мм)

Найдено %: P 14,09; 13,83
$C_{10}H_{21}O_3P$. Вычислено %: P 14,09

н. Гептиловый эфир — бесцветная жидкость со своеобразным запахом, плохо растворяется в органических растворителях.

Синтез н. октилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты

Методика получения эфира аналогична ранее описанным. В реакцию взято 74 г хлорангидрида пропиленгликольфосфористой кислоты, 69 г октилового спирта, 42 г пиридина и 800 мл сухого эфира. В результате двух фракционных разгонок с видмеровским дефлегматором выделен н.октиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты с т. кип. 134—135° (10 мм) в количестве 51 г (43% от теорет.); d_0^0 1,0031; d_0^{20} 0,9858; n_D^{20} 1,4470

Найдено %: P 13,47; 13,23
$C_{11}H_{23}O_3P$. Вычислено %: P 13,25

Полученный эфир — бесцветная жидкость с несильным, но неприятным тяжелым запахом, плохо растворим в органических растворителях.

Синтез фенилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты

При аналогичных вышеописанных условиях из 40,65 г пропиленгликоля и соответствующего количества холорангидрида в присутствии пиридина получено после разгонки в вакууме фенилового эфира с т. кип. 121—121,5° (11 мм); 54 г (52% от теорет.)

Найдено %: P 15,60; 15,75
$C_9H_{11}O_3P$. Вычислено %: P 15,66

Эфир представляет собой бесцветную жидкость со слабым запахом, растворимую в органических растворителях.

Получение пропиленгликольфосфористой кислоты

В арбузовскую колбу, снабженную капельной воронкой, помещалось 22 г хлорангидрида пропиленгликольфосфористой кислоты. Колба охлаждалась снегом с солью, имеющим температуру —20°. Из капельной воронки очень осторожно прикапывалось рассчитанное количество воды (2,82 г). Вначале реакция шла очень бурно, потом спокойно. Жидкость в конце реакции сильно загустела. Выделившийся в результате реакции хлорводород был удален при помощи вакуумнасоса. В результате двукратной фракционной разгонки из арбузовской колбы выделена пропиленгликольфосфористая кислота с т. кип. 96,5—97,5° (1 мм) в количестве 15,5 г (86% от теорет.). Удельный вес, ввиду густой консистенции вещества, не определялся; n_D^{20} 1,4705.

Найдено %: Р 25,03; 25,04
$C_3H_7O_3P$. Вычислено %: Р 25,40

Кислота представляет собой бесцветную густую жидкость, очень гигроскопичную. Легко растворяется в воде, спирте, бензоле, толуоле, плохо в четыреххлористом углероде, эфире и дихлорэтане.

Взаимодействие серы с метиловым эфиром пропиленгликольфосфористой кислоты

В круглодонную двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и защищенную от влаги хлоркальциевой трубкой, было помещено 8, 1 г метилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты и 1,9 г серы. Температура в колбочке держалась 3—4 мин. 40°; затем стала быстро подниматься и достигла 206°, жидкость осталась прозрачной, но приобрела ярко желтый цвет. Сера вся растворилась. В результате двух фракционных разгонок из арбузовской колбы выделен смешанный метиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты с т. кип. 136—138° (2,5 мм) в количестве 1,8 г (18% от теорет.); d_0^0 1,3182; d_0^{20} 1,3001; n_D^{20} 1,4930; найдено *MR* 37,56; вычислено *MR* 37,47

Найдено %: Р 18,36; 18,35
$C_4H_9O_3PS$. Вычислено %: Р 18,45

Полученное вещество — бесцветная легко подвижная жидкость, обладающая очень сильным меркаптанным запахом. Бурно окисляется концентрированной азотной кислотой, в органических растворителях растворяется плохо.

Описанным способом были получены продукты присоединения серы к этиловому, н. пропиловому, изобутиловому, н. гексиловому эфирам пропиленгликольфосфористой кислоты (табл. 2).

Взаимодействие селена с этиловым эфиром пропиленгликольфосфористой кислоты

Из 10,7 г этилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты и 5,9 г селена получено небольшое количество этилового эфира пропиленгликольселенфосфорной кислоты (0,7 г, или 4,7% от теорет.); т. кип. 107° (0,125 мм); n_D^{20} 1,4923. Бесцветная прозрачная с очень неприятным запахом жидкость. Продукт при стоянии выделяет красную модификацию селена

Найдено %: Р 13,72; 13,85
$C_5H_{11}O_3PSe$. Вычислено %: Р 13,54

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы некоторые не описанные в литературе представители циклических эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты.

2. Установлена способность эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты присоединять серу, селен, одногалоидные соли меди.

3. Получены не описанные в литературе смешанные эфиры пропиленгликольтиофосфорной кислоты.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
6.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН **1946**, № 2, 226; А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 357; **1951**, 536; **1952**, 770.
2. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН **1948**, 208.
3. А. Е. Арбузов и М. М. Азановс ая, Изв. АН СССР, ОХН **1949**, 473; **1951**, 544.
4. П. А. Российская и М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН **1947**, 509.
5. H. J. Lucas, F. Mitchell, C. Ceully, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5491, 5779 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

М. И. КАБАЧНИК, Т. А. МАСТРЮКОВА и Н. И. КУРОЧКИН

ЭФИРЫ АЛКИЛТИОНФОСФИНОВЫХ И АЛКИЛТИОЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Изучая свойства диалкилтиофосфитов, Кабачник и Мастрюкова [1] нашли, что их натриевые производные при действии галоидных алкилов вступают в реакцию, аналогичную известной реакции Михаэлиса и Беккера [2], и образуют эфиры алкилтионфосфиновых кислот:

$$(RO)_2P-SNa + R'X \rightarrow NaX + (RO)_2P(=S)R'$$

Реакция эта была проведена на примере алкилирования диэтилтиофосфита натрия иодистым и хлористым этилом, хлористым бензилом и хлоруксусным эфиром.

Строение полученных эфиров алкилтионфосфиновых кислот было доказано их омылением в соответствующие алкилфосфиновые кислоты. Эфиры алкилтиофосфиновых кислот были получены и другими исследователями. Так, Пудовик и Заметаева [3] получали эфиры алкилтионфосфиновых кислот с электроотрицательными заместителями в алкильной группе присоединением диалкилтиофосфитов к соответствующим непредельным соединениям; Арбузов и Ризположенский [4], Разумов, Мухачева и Сим-До-Хен [5] получили некоторые алкилтионфосфиновые эфиры присоединением серы к эфирам алкилфосфинистых кислот или реакцией алкилдихлорфосфинов с серой и последующим превращением хлорангидрида алкилтионфосфиновой кислоты в эфир. Наконец, недавно Пудовик и Кавырзина [6] воспользовались нашим методом синтеза алкилтионфосфиновых эфиров и, исходя из дибутилтиофосфита и галоидных алкилов, приготовили некоторые бутиловые эфиры алкилтионфосфиновых кислот.

Из всех предложенных способов синтеза эфиров простейших алкилтионфосфиновых кислот более общим и удобным препаративно является описанный нами синтез, основанный на реакции типа Михаэлиса и Беккера. Далее, в цитированной нашей статье было показано, что этиловый эфир этилтионфосфиновой кислоты способен к изомеризации. Именно, при нагревании этого эфира с иодистым этилом до 140—150° в запаянной трубке в течение 3 час. образуется изомерный эфир с повышенной температурой кипения и увеличенными по сравнению с исходным эфиром удельным весом и показателем преломления. Подобного рода изменение физических констант, как известно, характерно для перегруппировки Пищимуки. Поэтому мы решили, что при нагревании тионового эфира с галоидным алкилом имеет место перегруппировка этого типа:

$$C_2H_5P(=S)(OC_2H_5)-OC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5Br} C_2H_5P(=O)(SC_2H_5)-OC_2H_5$$

Более строгого доказательства строения полученного эфира тогда проведено не было. В настоящей работе мы синтезировали ряд эфиров алкилтионфосфиновых кислот по способу, описанному нами ранее. Реакция во всех случаях приводит к цели с удовлетворительными выходами, колеблющимися от 25 до 65%. Константы полученных эфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR	
					найдено	вычислено
1	$CH_3PS(OC_2H_5)_2$	76,5—78 (13)	1,4610	1,0553	43,73	43,64
2	$C_2H_5PS(OC_2H_5)_2$*	80—83 (10)	1,4576	1,0324	48,12	48,26
3	$C_3H_7PS(OC_2H_5)_2$	63,5—65,5 (2)	1,4596	1,0158	52,86	52,88
4	$C_4H_9PS(OC_2H_5)_2$	74,5—77,5 (2,5)	1,4600	1,0004	57,57	57,50
5	$C_6H_5CH_2PS(OC_2H_5)_2$**	125,5—127,5 (3)	1,5305	1,1031	68,46	67,75
6	$CH_3PS(OC_4H_9)_2$	72—74 (1)	1,4535	0,9848	61,62	62,12
7	$C_2H_5PS(OC_4H_9)_2$***	79,5—83 (2)	1,4533	0,9775	65,94	66,74

* Литературные данные: т. кип. 90—93,5° (13 мм); d_4^{20} 1,0324; n_D^{20} 1,4545 [1].

** Литературные данные: т. кип. 124—125° (3,5 мм); d_4^{20} 1,1022; n_D^{20} 1,5303 [1].

*** Литературные данные: т. кип. 97—98° (2 мм); d_4^{20} 0,9768; n_D^{20} 1,4510 [6].

Все полученные тионовые эфиры подвергаются перегруппировке, по Пищимуке, при нагревании их с соответствующими бромистыми алкилами до 140—200° в течение 4—10 час. в запаянных трубках. При этом по мере повышения молекулярного веса эфира условия реакции требуются более жесткие. Полученные тиоловые эфиры представляют собой бесцветные жидкости, обладающие характерным запахом. В табл. 2 приведены физические константы полученных нами тиоловых эфиров.

Таблица 2

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR	
					найдено	вычислено
8	$CH_3PO(OC_2H_5)(SC_2H_5)$ . . .	106—108,5 (18)	1,4718	1,0904	43,18	43,35
9	$C_2H_5PO(OC_2H_5)(SC_2H_5)$* . .	66,5—68 (2,5).	1,4747	1,0670	48,06	47,97
10	$C_3H_7PO(OC_2H_5)(SC_2H_5)$ . . .	85—86,5 (3)	1,4733	1,0447	52,63	52,59
11	$C_4H_9PO(OC_2H_5)(SC_2H_5)$ . . .	98,5—100 (2,5)	1,4728	1,0262	57,46	57,12
12	$C_6H_5CH_2PO(OC_2H_5)(SC_2H_5)$ . .	134—136 (2)	1,5350	1,1263	67,52	67,46
13	$CH_3PO(OC_4H_9)(SC_4H_9)$	102—104,5 (1,5)	1,4664	1,0068	61,75	61,83
14	$C_2H_5PO(OC_4H_9)(SC_4H_9)$ . . .	92—94 (2)	1,4660	0,9951	66,33	66,45

* Литературные данные: т. кип. 76—76,5° (4 мм); d_4^{20} 1,0709; n_D^{20} 1,4730 [1].

Строение изомеризованных эфиров было доказано нами на примерах диэтиловых эфиров метил- и этилтиолфосфиновых кислот. Эти вещества были нами синтезированы способом, не оставляющим сомнения в их строе-

нии, именно, исходя из хлорангидрида метилфосфиновой кислоты, спирта и этилмеркаптана:

$$R-P(=O)(Cl)-Cl + C_2H_5OH + C_2H_5SH \xrightarrow[C_6H_5N(CH_3)_2]{} R-P(=O)(OC_2H_5)-SC_2H_5$$

Свойства и константы веществ, полученных обоими способами, практически совпали (табл. 3).

Таблица 3

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}
$CH_3PO(OC_2H_5)(SC_2H_5)$	106—108,5* (18) / 110—111 (22)	1,0904 / 1,0940	1,4718 / 1,4743
$C_2H_5PO(OC_2H_5)(SC_2H_5)$	66,5—68 (2,5) / 64 (2)	1,0670 / 1,0717	1,4747 / 1,4721

* Верхний ряд цифр относится к веществам, полученным изомеризацией, нижний — из дихлорангидрида.

Кроме того, инфракрасные спектры изомерных этиловых и бутиловых эфиров алкилтиофосфиновых кислот (№ 1—8 и 7—14) ясно показывают, что первые из них являются тионными изомерами, а вторые тиольными (наличие интенсивной полосы поглощения в области 1215 см$^{-1}$ в спектрах последних характерно для веществ с P=O-связью [7]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение эфиров алкилтионфосфиновых кислот

Из алкоголята натрия и рассчитанного количества диалкилтиофосфита готовилось натриевое производное; к нему при охлаждении по каплям прибавлялся галоидный алкил. Затем реакционная смесь перемешивалась и нагревалась до 70—80° 2—3 часа, после чего реакция смеси становилась лишь слабо щелочной. Галоидный натрий, получавшийся в коллоидном состоянии, коагулировался несколькими каплями воды при нагревании, отфильтровывался; фильтрат сушился над сульфатом натрия и после отгонки бензола и спирта перегонялся в вакууме; выходы от 25 до 65%.

Диэтиловый эфир метилтионфосфиновой кислоты. Получен из 15,4 г (0,1 мол.) диэтилтиофосфита, этилата натрия, приготовленного из 2,25 г (0,1 мол.) металлического натрия и 4,5 г (0,1 мол.) сухого этилового спирта, и 14,5 г (0,1 мол.) иодистого метила. Эфир имеет т. кип. 76,5—78° (13 мм); n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 1,0553; выход 6,8 г (42% от теорет.); найдено *MR* 43,73; вычислено *MR* 43,64

Найдено %: C 36,28; 36,23; H 8,14; 8,05; P 18,68; 18,34
$C_5H_{13}O_2PS$. Вычислено %: C 35,70; H 7,79; P 18,42

Диэтиловый эфир этилтионфосфиновой кислоты. Получен из 20 г (0,13 мол.) диэтилтиофосфита, 8,8 г (0,13 мол.) этилата натрия и 15 г (0,14 мол.) бромистого этила. Получено вещество с т. кип. 80—83° (10 мм); n_D^{20} 1,4576; d_4^{20} 1,0324*; выход 11,4 г (48% от теорет.).

* Литературные данные: т. кип. 90—93,5° (13 мм); n_D^{20} 1,4545; d_4^{20} 1,0324.

Диэтиловый эфир пропилтионфосфиновой кислоты. Получен из 20 г (0,13 мол.) диэтилтиофосфита, алкоголята этилового спирта, приготовленного из 3,0 г (0,13 мол.) металлического натрия и 6,0 г (0,13 мол.) сухого этилового спирта, и 16,0 г (0,13 мол.) бромистого пропила. Эфир имеет т. кип. 63,5—65,5° (2 мм); n_D^{20} 1,4596; d_4^{20} 1,0158; выход 6 г (24% от теорет.); найдено *MR* 52,86; вычислено *MR* 52,88

Найдено %: C 43,09; 42,94; H 8,86; 8,74; P 15,57; 15,95
$C_7H_{17}O_2PS$. Вычислено %: C 42,82; H 8,73 P 15,77

Диэтиловый эфир бутилтионфосфиновой кислоты. Получен из 20,0 г (0,13 мол.) диэтилтиофосфита, 8,8 г (0,13 мол.) этилата натрия и 18,0 г (0,13 мол.) бромистого бутила. Вещество имеет т. кип. 74,5—77,5° (2,5 мм); n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 1,0004; выход 12,7 г (46% от теорет.); найдено *MR* 57,57; вычислено *MR* 57,50

Найдено %: C 45,78; 45,93; H 9,20; 9,23; P 14,39; 14,60
$C_8H_{19}O_2PS$. Вычислено %: C 45,67 H 9,10; P 14,73

Диэтиловый эфир бензилтионфосфиновой кислоты. Получен из 16,5 г (0,11 мол.) диэтилтиофосфита, 7,5 г (0,11 мол.) алкоголята этилового спирта, приготовленного из 5,05 г (0,11 мол.) сухого этилового спирта и 2,5 г (0,11 мол.) металлического натрия, и 13,9 г (0,11 мол.) хлористого бензила; имеет т. кип. 125,5—127,5° (3 мм); n_D^{20} 1,5305; d_4^{20} 1,1031; выход 8,8 г (34% от теорет.); найдено *MR* 68,46; вычислено *MR* 67,75

Найдено %: C 54,65; 54,52; H 7,10; 6,93; P 12,64; 12,72
$C_{11}H_{17}O_2PS$. Вычислено %: C 54,08; H 7 01; P 12,68

Дибутиловый эфир метилтионфосфиновой кислоты. Получен из 30 г (0,14 мол.) дибутилтиофосфита, этилата натрия, приготовленного из 3,2 г (0,14 мол.) металлического натрия и 6,4 г (0,14 мол.) сухого этилового спирта, и 25,0 г (0,16 мол.) иодистого метила; имеет т. кип. 72—74° (1 мм); n_D^{20} 1,4535, d_4^{20} 0,9848; выход 13,0 г (41% от теорет.); найдено *MR* 61,62; вычислено *MR* 62,12

Найдено %: P 13,87; 14,01
$C_9H_{21}O_2PS$. Вычислено %: P 13,82

Дибутиловый эфир этилтионфосфиновой кислоты. Получен из 39 г (0,18 мол.) дибутилтиофосфита, 6,2 г (0,18 мол.) этилата натрия и 20,5 г (0,19 мол.) бромистого этила; имеет т. кип. 79,5—83° (2 мм); n_D^{20} 1,4533; d_4^{20} 0,9775; выход 28 г (65% от теорет.); найдено *MR* 65,94; вычислено *MR* 66,74.*

Получение эфиров алкилтиолфосфиновых кислот

Эфиры алкилтиолфосфиновых кислот получались изомеризацией в запаянных трубках эфиров алкилтионфосфиновых кислот в присутствии избытка галоидного алкила. Температура и время нагревания зависели от исходного эфира алкилтионфосфиновой кислоты; время нагревания от 4 до 11 час., температура нагревания от 140 до 200°. По охлаждении трубка вскрывалась, содержимое ее переносилось в колбу Кляйзена; из раствора отгонялся избыток галоидного алкила и все легколетучие примеси, и остаток перегонялся в вакууме.

Диэтиловый эфир метилтиолфосфиновой кислоты. Получен из 5,4 г (0,03 мол.) диэтилового эфира метилтионфосфиновой кислоты при нагревании в течение 10 час. при температуре 140—150° с 10 г (0,09 мол.) бро-

* Литературные данные [6]: т. кип. 97—98° (2 мм); n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 0,9768.

мистого этила; имеет т. кип. 106—108,5° (18 мм); n_D^{20} 1,4718; d_4^{20} 1,0904; выход 1,7 г (31% от теорет.); найдено *MR* 43,18; вычислено *MR* 43,35.

Найдено %: C 35,12; 35,39; H 8,00; 7,82; P 18,25; 17,98
$C_5H_{13}O_2PS$. Вычислено %: C 35,70; H 7,78; P 18,42

Диэтиловый эфир этилтиолфосфиновой кислоты. Получен из 9,2 г (0,05 мол.) диэтилового эфира этилтионфосфиновой кислоты при нагревании в течение 4 час. при температуре 155—165° с 25,4 г (0,23 мол.) бромистого этила; имеет т. кип. 66,5—68° (2,5 мм); n_D^{20} 1,4747; d_4^{20} 1,0670*; выход 3,0 г (33% от теорет.); найдено *MR* 48,06; вычислено для $C_6H_{15}O_2PS$ *MR* 47,97.

Диэтиловый эфир пропилтиолфосфиновой кислоты. Получен из 5,6 г (0,03 мол.) диэтилового эфира пропилтионфосфиновой кислоты при нагревании в течение 4 час. при температуре 190—200° с 3,1 г (0,028 мол.) бромистого этила. Имеет т. кип. 85—86,5° (3 мм); n_D^{20} 1,4733; d_4^{20} 1,0447; выход 2,9 г (52% от теорет.); найдено *MR* 52,63; вычислено *MR* 52,59.

Найдено %: C 42,67; 42,54; H 8,92; 8,85; P 16,15; 15,99
$C_7H_{17}O_2PS$. Вычислено %: C 42,82; H 8,73; P 15,77

Диэтиловый эфир бутилтиолфосфиновой кислоты. Получен из 10,8 г (0,05 мол.) диэтилового эфира бутилтионфосфиновой кислоты при нагревании в течение 6 час. при температуре 180—190° с 11 г (0,1 мол.) бромистого этила; имеет т. кип. 98,5—100° (2,5 мм); n_D^{20} 1,4728; d_4^{20} 1,0262; выход 3,2 г (30% от теорет.); найдено *MR* 57,46; вычислено *MR* 57,12

Найдено %: P 14,73; 14,79
$C_8H_{19}O_2PS$. Вычислено %: P 14,73

Диэтиловый эфир бензилтиолфосфиновой кислоты. Получен из 8,4 г (0,033 мол.) диэтилового эфира бензилтионфосфиновой кислоты при нагревании в течение 8 час. при температуре 170—180° с 10 г (0,09 мол.) бромистого этила. Диэтиловый эфир имеет т. кип. 134—136° (2 мм); n_D^{20} 1,5350; d_4^{20} 1,1263; выход 3,5 г (42% от теорет.); найдено *MR* 67,52; вычислено *MR* 67,46

Найдено %: C 53,67; 53,91; H 7,07; 7,16; P 12,92; 13,02
$C_{11}H_{17}O_2PS$. Вычислено %: C 54,08; H 7,01; P 12,68

Дибутиловый эфир метилтиолфосфиновой кислоты. Получен из 6,8 г (0,03 мол.) дибутилового эфира метилтионфосфиновой кислоты при нагревании в течение 10 час. с 16,5 г (0,12 мол.) бромистого бутила при температуре 160—170°. Дибутиловый эфир имеет т. кип. 102—104,5° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4664; d_4^{20} 1,0068; выход 1,5 г (22% от теорет.); найдено *MR* 61,75; вычислено *MR* 61,83

Найдено %: C 48,13; 48,31; H 9,45; 9,44; P 13,77; 13,87
$C_9H_{21}O_2PS$. Вычислено %: C 48,22; H 9,38; P 13,82

Дибутиловый эфир этилтиолфосфиновой кислоты. Получен при нагревании 16,3 г (0,07 мол.) дибутилового эфира этилтионфосфиновой кислоты при температуре 170—180° в течение 7 час. с 17 г (0,12 мол.) бромистого бутила; имеет т. кип. 92—94° (2 мм); n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 0,9951; выход 2,2 г (14% от теорет.); найдено *MR* 66,33; вычислено *MR* 66,45

Найдено %: P 12,59; 12,73
$C_{10}H_{23}O_2PS$. Вычислено %: P 13,00

* Литературные данные [1]: т. кип. 76—76,5° (4 мм); n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 1,0709.

Синтез диэтилового эфира метилтиолфосфиновой кислоты

К 20 г (0,15 мол.) дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты, 19,4 г (0,16 мол.) диметиланилина в 150 мл абсолютного эфира при охлаждении было прибавлено 7,0 г (0,15 мол.) сухого спирта. Реакционная смесь размешивалась при комнатной температуре в течение 3 час. Затем осадок солянокислого диметиланилина отфильтровывался и фильтрат высушивался над прокаленным сульфатом натрия. Из 6,2 г (0,1 мол.) этилмеркаптана и 2,3 г (0,1 мол.) металлического натрия в 50 мл сухого эфира приготовлялся меркаптид натрия и к нему при перемешивании прибавлялся эфирный раствор хлорангидрида этилового эфира метилфосфиновой кислоты. Наблюдалось легкое разогревание реакционной смеси. По окончании прибавления она была оставлена на двое суток при комнатной температуре. Затем реакционная смесь обрабатывалась водой, эфирный слой отделялся, водный экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки соединялись и высушивались над прокаленным сульфатом натрия. После отгонки эфира и двукратной перегонки получено 1,8 г диэтилового эфира метилтиолфосфиновой кислоты с т. кип. 110—111° (22 мм); d_4^{20} 1,0940; n_D^{20} 1,4743.

Диэтиловый эфир этилтиолфосфиновой кислоты. Получен аналогично предыдущему из 24,6 г (0,16 мол.) дихлорангидрида этилфосфиновой кислоты; температура кипения 64° (2 мм); d_4^{20} 1,0717; n_D^{20} 1,4721; выход 12,8 г (64% от теорет.).

ВЫВОДЫ

1. Реакцией типа Михаэлиса—Беккера синтезирован ряд эфиров алкилтионфосфиновых кислот.

2. Найдено, что при нагревании этих эфиров до 140—200° с галоидными алкилами имеет место перегруппировка, по Пищимуке, с образованием изомерных эфиров алкилтиолфосфиновых кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
6.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник и Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 163.
2. A. Michaelis, T. Becker, Ber. **30**, 1003 (1897).
3. А. Н. Пудовик и Г. А. Заметаева, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 932.
4. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, ДАН **83**, 581 (1952); Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 854.
5. А. И. Разумов, О. А. Мухачева и Сим-До-Хен, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 894.
6. А. Н. Пудовик и К. А. Кавырзина, ЖОХ **24**, 307 (1954).
7. М. И. Кабачник, Н. И. Курочкин, Т. А. Мастрюкова, С. Т. Иоффе, Н. П. Родионова и Е. М. Попов, ДАН **104**, № 6, 861 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

И. Н. НАЗАРОВ и Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 173. ЦИАНЭТИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

В предыдущих работах [1] было описано цианэтилирование ряда ацетиленовых спиртов и гликолей. Продолжая исследование в этой области, мы изучили реакцию акрилонитрила еще с несколькими представителями вторичных и третичных ацетиленовых спиртов. Реакция цианэтилирования проводилась в сравнимых условиях при 20—30° в течение 20—24 час., и в качестве катализатора во всех случаях применялся 40%-ный водный раствор едкого кали.

Вторичные ацетиленовые спирты — метилэтинилкарбинол и этилэтинилкарбинол — очень энергично вступают в реакцию с акрилонитрилом, превращаясь в соответствующие β-цианэтиловые эфиры (I) с выходом 80—90%:

$$\mathrm{RCH(OH)C{\equiv}CH} \xrightarrow{\mathrm{CH_2{=}CHCN}} \underset{\text{(I)}}{\mathrm{RCH(OCH_2CH_2CN)C{\equiv}CH}}$$

$$R = CH_3,\ C_2H_5$$

В ряду третичных ацетиленовых спиртов увеличение одного из радикалов с нормальной цепочкой не оказывает заметного влияния на реакцию цианэтилирования и при этом получаются соответствующие β-цианэтиловые эфиры (II) с выходом выше 90%

$$\mathrm{(CH_3)(R)C(OH)C{\equiv}CH} \xrightarrow{\mathrm{CH_2{=}CHCN}} \underset{\text{(II)}}{\mathrm{(CH_3)(R)C(OCH_2CH_2CN)C{\equiv}CH}}$$

$$R = n\text{-}C_3H_7,\ n\text{-}C_6H_{13},\ n\text{-}C_8H_{17}$$

При цианэтилировании диэтилэтинилкарбинола получен β-цианэтиловый эфир (III) с выходом 94%:

$$\mathrm{(C_2H_5)_2C(OH)C{\equiv}CH} \xrightarrow{\mathrm{CH_2{=}CHCN}} \underset{\text{(III)}}{\mathrm{(C_2H_5)_2C(OCH_2CH_2CN)C{\equiv}CH}}$$

Цианэтилирование третичных ацетиленовых спиртов с разветвленными радикалами проходит значительно труднее. При цианэтилировании диизопропилэтинилкарбинола, например, получен β-цианэтиловый эфир (IV) с выходом 97% на вошедший в реакцию спирт, но $^2/_3$ взятого аце-

тиленового спирта возвратилось обратно

$$\begin{matrix} i\text{-}C_3H_7 \\ i\text{-}C_3H_7 \end{matrix} \Big\rangle \overset{OH}{\overset{|}{C}}C \equiv CH \xrightarrow{CH_2{=}CHCN} \begin{matrix} i\text{-}C_3H_7 \\ i\text{-}C_3H_7 \end{matrix} \Big\rangle \overset{OCH_2CH_2CN}{\overset{|}{C}}C \equiv CH \quad \text{(IV)}$$

Гладко присоединяют акрилонитрил также 1-этинилциклопентанол и 2-метил-1-этинилциклогексанол, образуя β-цианэтиловые эфиры (V) и (VI) с выходами выше 90%:

$$\text{цикло-}C_5H_8\langle^{OH}_{C \equiv CH} \xrightarrow{CH_2{=}CHCN} \text{цикло-}C_5H_8\langle^{OCH_2CH_2CN}_{C \equiv CH} \quad \text{(V)}$$

$$\text{(2-}CH_3\text{)цикло-}C_6H_9\langle^{OH}_{C \equiv CH} \xrightarrow{CH_2{=}CHCN} \text{(2-}CH_3\text{)цикло-}C_6H_9\langle^{OCH_2CH_2CN}_{C \equiv CH} \quad \text{(VI)}$$

Результаты цианэтилирования двух пространственных изомеров 1,2,5-триметил-4-этинилпиперидола-4 (VII) показывают, как влияет пространственное строение молекулы на присоединение акрилонитрила. Низкоплавкий изомер (VII) с т. пл. 109—110° в растворе диоксана при 30—40° образует β-цианэтиловый эфир (VIII) с выходом 93%, и около $^2/_5$ исходного спирта возвращается обратно. Высокоплавкий изомер (VII) с т. пл. 176—177° в тех же условиях очень трудно вступает в реакцию с акрилонитрилом, и почти весь спирт возвращается обратно. Таким образом, гидроксильная группа в высокоплавком пиперидоле (VII) оказывается значительно более экранированной вследствие, вероятно, цис-расположения с соседней метильной группой

$$\underset{\text{(VII)}}{\text{1,2,5-(}CH_3)_3\text{-4-(}HC \equiv C\text{)-4-}OH\text{-пиперидин}} \xrightarrow{CH_2{=}CHCN} \underset{\text{(VIII)}}{\text{1,2,5-(}CH_3)_3\text{-4-(}HC \equiv C\text{)-4-}OCH_2CH_2CN\text{-пиперидин}}$$

Оба изомера пиперидола (VII) совершено не вступают в реакцию с акрилонитрилом без катализатора (едкого кали) [2].

Цианэтилирование ацетиленового гликоля (IX), полученного конденсацией ацетилена с γ-ацетопропанолом, проходит в две стадии. Первая молекула акрилонитрила реагирует с первичным гидроксилом, образуя моноцианэтиловый эфир (X), который затем присоединяет вторую молекулу акрилонитрила и дает дицианэтиловый эфир (XI):

$$\underset{\text{(IX)}}{HC \equiv C-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_2-CH_2OH} \xrightarrow{CH_2{=}CHCN} \underset{\text{(X)}}{HC \equiv C-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_2-CH_2OCH_2CH_2CN} \xrightarrow{CH_2{=}CHCN}$$

$$\xrightarrow{CH_2=CHCN} \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ HC\equiv C-C-OCH_2CH_2CN \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad CH_2OCH_2CH_2CN \end{array}$$

(XI)

Положение β-цианэтильной группы в моноцианэтиловом эфире (X) подтверждается тем, что эфир (X) не реагирует с нафтилизоционатом, т. е. ведет себя по отношению к этому реагенту, как третичные ацетиленовые спирты. Гликоль (IX), имеющий свободный первичный гидроксил, легко вступает в реакцию с нафтилизоционатом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция акрилонитрила с метилэтинилкарбинолом

К энергично перемешиваемой смеси 11,2 г (0,16 мол.) метилэтинилкарбинола (т. кип. 102—107°) и 1,5 г 40%-ного водного раствора едкого кали прибавлено 8,5 г (0,16 мол.) акрилонитрила с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 30°. После внесения акрилонитрила смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 4 час., а затем оставлена на ночь. На другой день щелочь была нейтрализована разбавленной соляной кислотой (1 : 1), продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 15,4 г β-цианэтилового эфира метилэтинилкарбинола (I) ($R=CH_3$) с т. кип. 94—96° (16 мм); n_D^{20} 1,4351; d_4^{20} 0,9450; найдено *MR* 33,97; вычислено *MR* 33,92

Найдено %: N 10,65; 10,71
C_7H_9NO. Вычислено %: N 11,38

Из опыта возвратилось 0,7 г исходного карбинола.

Таким же образом проводилась реакция цианэтилирования остальных ацетиленовых спиртов.

Реакция акрилонитрила с этилэтинилкарбинолом

В реакцию взято 50,5 г (0,6 мол.) этилэтинилкарбинола (т. кип. 123—124°), 32 г (0,6 мол.) акрилонитрила и 6 г 40%-ного водного раствора едкого кали .Получено 73,5 г β-цианэтилового эфира этилэтинилкарбинола (I) ($R=C_2H_5$) с т. кип. 104—105° (15 мм); n_D^{20} 1,4393; d_4^{20} 0,9357; найдено *MR* 38,53; вычислено *MR* 38,54

Найдено %: N 9,83; 9,75
$C_8H_{11}NO$. Вычислено %: N 10,22

Возвратилось 1,8 г исходного карбинола.

Реакция акрилонитрила с метил-н. пропилэтинилкарбинолом

В реакцию взято 56 г (0,5 мол.) метил-н. пропилэтинилкарбинола (т. кип. 136—137°), 26,5 г (0,5 мол.) акрилонитрила и 6 г 40%-ного водного раствора едкого кали. Получено 61,7 г β-цианэтилового эфира метил-н. пропилэтинилкарбинола (II) ($R=n\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 112—114° (15 мм); n_D^{20} 1,4416; d_4^{20} 0,9163; найдено *MR* 47,61; вычислено *MR* 47,78

Найдено %: N 8,39; 8,42
$C_{10}H_{15}NO$. Вычислено %: N 8,48

Возвратилось 9,1 г исходного карбинола.

Реакция акрилонитрила с диэтилэтинилкарбинолом

В реакцию взято 56 г (0,5 мол.) диэтилэтинилкарбинола (т. кип. 135—136°), 26,5 г (0,5 мол.) акрилонитрила и 6 г 40%-ного водного раствора едкого кали. Получено 69,5 г β-цианэтилового эфира диэтилэтинилкарбинола (III) с т. кип. 111—113° (15 мм); n_D^{20} 1,4438; d_4^{20} 0,9228; найдено *MR* 47,49; вычислено *MR* 47,78

Найдено %: N 8,62; 8,50
$C_{10}H_{15}NO$. Вычислено %: N 8,48

Возвратилось 6,1 г исходного карбинола.

Реакция акрилонитрила с диизопропилэтинилкарбинолом

В реакцию взято 45 г (0,32 мол.) диизопропилэтинилкарбинола (т. кип. 164—165°), 20 г (0,38 мол.) акрилонитрила и 5 г 40%-ного водного раствора едкого кали. После обычной обработки получено 20,2 г β-цианэтилового эфира диизопропилэтинилкарбинола (IV) с т. кип. 126—128° (13 мм); n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 0,9260; найдено *MR* 55,90; вычислено *MR* 57,10

Найдено %: N 7,41; 7,54
$C_{12}H_{19}NO$. Вычислено %: N 7,25

Возвратилось 30,1 г исходного карбинола.

Реакция акрилонитрила с метил-н.гексилэтинилкарбинолом

В реакцию взято 62 г (0,4 мол.) метил-н.гексилэтинилкарбинола, [т. кип. 94—95° (19 мм)], 21,5 г (0,4 мол.) акрилонитрила и 7 г 40%-ного водного раствора едкого кали. После перемешивания в течение 4 час. при комнатной температуре смесь оставлена на 48 час. Получено 72,4 г β-цианэтилового эфира метил-н.гексилэтинилкарбинола (II) ($R = n\text{-}C_6H_{13}$) с т. кип. 115—116° (2,5 мм); n_D^{20} 1,4442; d_4^{20} 0,8997; найдено *MR* 61,42; вычислено *MR* 61,63

Найдено %: N 6,78; 6,83
$C_{13}H_{21}NO$. Вычислено %: N 6,76

Возвратилось 7,8 г исходного карбинола.

Реакция акрилонитрила с метил-н.нонилэтинилкарбинолом

В реакцию взято 55 г (0,3 мол.) метил-н.нонилэтинилкарбинола [т. кип. 136° (19 мм)], 16 г (0,3 мол.) акрилонитрила и 6 г 40%-ного водного раствора едкого кали. Получено 66,2 г β-цианэтилового эфира метил-н.октилэтинилкарбинола (II) ($R = n\text{-}C_8H_{17}$) с т. кип. 148—150° (3,5 мм); n_D^{20} 1,4498; d_4^{20} 0,8893; найдено *MR* 70,99; вычислено *MR* 70,87

Найдено %: N 5,82, 5,92
$C_{15}H_{25}NO$. Вычислено %: N 6,00

Возвратилось 3,5 г исходного карбинола.

Реакция акрилонитрила с 1-этинилциклопентанолом

В реакцию взято 22 г (0,2 мол.) 1-этинилциклопентанола [т. кип. 155—156°], 11 г (0,2 мол.) акрилонитрила и 3 г 40%-ного водного раствора едкого кали. Получено 30,5 г β-цианэтилового эфира 1-этинилциклопентанола (V) с т. кип. 125—127° (14 мм); n_D^{20} 1,4684; d_4^{20} 0,9936; найдено *MR* 45,63; вычислено *MR* 45,58

Найдено %: C 73,10; 73,28; H 7,83; 7,83
$C_{10}H_{13}NO$. Вычислено %: C 73,62; H 7,97

Возвратилось 1,5 г исходного карбинола.

Реакция акрилонитрила с 2-метил-1-этинилциклогексанолом

В реакцию взято 49 г (0,355 мол.) 2-метил-1-этинилциклогексанола, [т. кип. 57—58° (3 мм)], 21,2 г (0,4 мол.) акрилонитрила и 7 г 40%-ного водного раствора едкого кали. После перемешивания при комнатной температуре (7 час.) смесь оставлена на 48 час. Получено 56,6 г β-цианэтилового эфира 2-метил-1-этинилциклогексанола (VI) с т. кип. 135—136° (10 мм); n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,9783; найдено *MR* 81,69; вычислено *MR* 81,84. Возвратилось 6,6 г исходного карбинола.

Найдено %: N 7,79; 7,88
$C_{12}H_{17}NO$. Вычислено %: N 7,33

Реакция акрилонитрила с 1,2,5-триметил-4-этинилпиперидолом-4

а) Смесь 51 г (0,3 мол.) низкоплавкого изомера 1,2,5-триметил-4-этинилпиперидола-4 (VII) (т. пл. 109—110°), 20 г (0,38 мол.) акрилонитрила, 6 г 40%-ного водного раствора едкого кали и 25 мл. диоксана перемешивалась в течение 4 час. при 30—40° и 6 час. при комнатной температуре и оставлена на ночь. Получено 35,3 г β-цианэтилового эфира 1,2,5-триметил-4-этинилпиперидола-4 (VIII) с т. кип. 135—137° (3 мм); n_D^{20} 1,4817; d_4^{20} 0,9943; найдено *MR* 63,04; вычислено *MR* 63,37

Найдено %: N 13,35; 13,29
$C_{13}H_{20}N_2O$. Вычислено %: N 12,72

Возвратилось 22,4 г исходного пиперидола.

б) Смесь 17 г (0,1 мол.) высокоплавкого изомера 1,2,5-триметил-4-этинилпиперидола-4 (VII) (т. пл. 176—177°), 8 г (0,15 мол.) акрилонитрила, 2 г 40%-ного водного раствора едкого кали и 50 мл диоксана перемешивалась 8 час. при 40—45° и затем оставлена на ночь. Получено 3,7 г вещества, т. кип. 110—130° (13 мм). Возвратилось 13,8 г исходного пиперидола.

Реакция акрилонитрила с 4-этинилпентадиолом-1,4

а) В реакцию взято 10 г (0,08 мол.) ацетиленового гликоля (IX) [т. кип. 105—108° (2,5 мм)], 4,1 г (0,08 мол.) акрилонитрила и 1,5 г 40%-ного водного раствора едкого кали. Получено 9,4 г β-цианэтилового эфира (X) с т. кип. 148—150° (3 мм); n_D^{20} 1,4608; d_4^{20} 1,0231

Найдено %: C 66,27; 66,09; H 7,99; 8,11
$C_{10}H_{15}NO_2$. Вычислено %: C 66,30; H 8,28

Кроме того, получено 3,2 г ди-(β-цианэтилового) эфира 4-этинилпентандиола-1,4 (XI) с т. кип. 190—192° (3 мм); n_D^{20} 1,4601; d_4^{20} 1,0276

Найдено %: N 12,22; 12,19
$C_{13}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: N 11,95

б) В реакцию взято 7,5 г (0,06 мол.) ацетиленового гликоля (IX), 6,4 г (0,12 мол.) акрилонитрила и 2,5 г 40%-ного водного раствора едкого кали. Получено 7,4 г ди-(β-цианэтилового) эфира 4-этинилпентандиола-1,4 (XI) с т. кип. 192—195° (3,5 мм). Кроме того, получено 4,5 г β-цианэтилового эфира (X) с т. кип. 153—156° (3,5 мм).

Реакция акрилонитрила с β-цианэтиловым эфиром (X)

В реакцию взято 9 г (0,05 мол.) β-цианэтилового эфира (X), 4,2 г (0,08 мол.) акрилонитрила и 1,5 г 40%-ного водного раствора едкого кали. Получено 6,9 г ди-(β-цианэтилового) эфира 4-этинилпентандиола-1,4 (XI), т. кип. 190—193° (3 мм). Возвратилось 3,4 г исходного β-цианэтилового эфира (X).

ВЫВОДЫ

1. Описано циапэтилирование ряда вторичных и третичных ацетиленовых спиртов в присутствии едкого кали и получены с высокими выходами соответствующие β-цианэтиловые эфиры. В случае диизопропилэтинилкарбинола бо́льшая часть исходного спирта возвращается обратно.

2. Из двух изомеров 1,2,5-триметил-4-этинилпиперидола-4 (VII) только низкоплавкий изомер вступает в реакцию с акрилонитрилом и дает соответствующий β-цианэтиловый эфир (VIII). Высокоплавкий изомер этого пиперидола не реагирует с акрилонитрилом в обычных условиях.

3. Ацетиленовый гликоль (IX) реагирует с акрилонитрилом с образованием моно- и ди-(β-цианэтиловых) эфиров, причем первая молекула акрилонитрила присоединяется к первичной гидроксильной группе.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, ЖОХ 24, 157 (1954); ЖОХ 25, 504 (1955).
2. Реакции и методы исследования органических соединений, 2, Госхимиздат, М., 1952, стр. 78.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

И. Н. НАЗАРОВ, С. И. ЗАВЬЯЛОВ и М. С. БУРМИСТРОВА

О ВЛИЯНИИ ЭНОЛИЗАЦИИ НА СПОСОБНОСТЬ β-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ К РЕАКЦИЯМ МИХАЕЛЯ И С-АЛКИЛИРОВАНИЯ

В ряде предыдущих работ [1—4] нами была исследована конденсация дигидрорезорциновых производных с разнообразными α,β-непредельными карбонильными соединениями и на основе этих реакций разработаны способы получения некоторых бициклических кетонов, которые представляют интерес как промежуточные продукты в синтезе полициклических соединений, родственных стероидам. В настоящем сообщении приводятся новые данные по алкилированию и михаелевской конденсации циклических β-дикетонов и рассматривается зависимость течения этих реакций от степени энолизации карбонильных соединений.

Двойственная реакционноспособность β-дикетонов в реакциях нуклеофильного замещения существенно зависит от строения реагирующих веществ, характера растворителя (среды) и подчиняется сложным закономерностям. Нами найдено, например, что 1-бромацетилциклогексанол-1 (II) при нагревании с калиевым производным 2-метилдигидрорезорцина (I) в растворе метанола дает соответствующий энольный эфир (III) с выходом 40%, тогда как близкий по строению ω-бромацетофенон (IV) образует в этих же условиях С-производное (V) с выходом 44%. При встряхивании с 2%-ной соляной кислотой на холоду энольный эфир (III) количественно гидролизуется в исходный метилдигидрорезорцин, а трикетон (V) в этих условиях не изменяется. При нагревании с 5%-ным раствором едкого кали трикетон (V) подвергается гидролитическому расщеплению с образованием дикетокислоты (VI), которая далее вновь циклизуется в соответствующее производное Δ^1-циклопентен-5-она (VII)

(V) CH_3, $CH_2COC_6H_5$ ← $BrCH_2COC_6H_5$ (IV) — (I) CH_3 — $BrCH_2CO$-циклогексил-OH (II) ⇄ HCl, H_2O — (III) OCH_2CO-циклогексил-OH, CH_3

(V) ↓ KOH, H_2O

[$HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CO-CH(CH_3)-CH_2COC_6H_5$] (VI) $\xrightarrow{-H_2O}$ $HOOC-CH_2-CH_2$, CH_3, C_6H_5 (VII)

Пониженная скорость С-алкилирования дигидрорезорциновых производных и свойственная им тенденция к образованию энольных эфиров, очевидно, объясняются высокой энолизацией этих β-дикетонов, что наглядно показывает сравнительное изучение алкилирования тетриновой кислоты

(XI), дигидрорезорцина, димедона [5], 2-метилиндандиона-1,3 (VIII) и кетонов циклогексанового ряда [5]. Натриевая соль тетриновой кислоты (XI), нацело энолизированной в водном растворе [6], при 3-часовом кипячении с иодистым метилом в метанольной среде практически не подвергается метилированию, в то время как мало энолизированный 2-метилиндандион-1,3 в тех же условиях гладко образует 2,2-диметилиндандион-1,3 (IX), строение которого подтверждено гидролитическим расщеплением в известную ортоизобутирилбензойную кислоту (X) [7]. В отличие от дигидрорезорцина, сполна энолизированного в водном растворе [8], 2-метилиндандион-1,3 легко дает С-метильное производное (IX) и в менее полярном растворителе (диоксане)

CH_3J, $NaOCH_3$; KOH, H_2O

(VIII) (IX)

COOH, $COCH(CH_3)_2$

(X) (XI, XII)

(XI) $R = CH_3$; (XII) $R = C_2H_5$

Производные слабо энолизированного циклогексанона значительно легче подвергаются С-алкилированию, чем производные дигидрорезорцина [9, 10]. Например, калиевое производное 2-метил-3-цианциклогексанона-1 (XIII) при действии бромистого аллила в трет. бутиловом спирте с большой скоростью образует 2-метил-2-аллил-3-цианциклогексанон-1 (XIV), строение которого доказано превращением его в формильное производно-(XV) при действии муравьиного эфира и натрия

$BrCH_2CH{=}CH_2$, трет. C_4H_9OK; HCOOR, Na

(XIII) (XIV) (XV)

Тормозящее влияние энолизации на реакцию С-алкилирования циклических β-дикетонов можно видеть из табл. 1.

Для изучения влияния энолизации на способность кетоэнолов к михаелевской конденсации нами исследовано цианэтилирование α-алкилтетроновых кислот (XI) и (XII), 2-метилиндандиона-1,3, циклопентанон-2-карбонового эфира и циклогексанон-2-карбонового эфира. Как было показано раньше [1—4], α-алкилтетроновые кислоты, дигидрорезорцин и димедон реагируют с акрилонитрилом в водном диоксане в присутствии едкого натра только при нагревании. В противоположность этим β-дикетонам мало энолизированный 2-метилиндандион-1,3 довольно легко вступает в реакцию с акрилонитрилом уже при 20°, образуя с выходом 55% цианэтильное производное (XVI)

(XVI) (XVII) (XVIII)

Таблица 1

Метилирование β-дикарбонильных соединений
(действие иодистого метила на натриевые производные)

Формула соединения	Количество энола в H_2O в %	Растворитель	Температура реакции в °C	Время реакции в час	Выход в %
=O, —$COOC_2H_5$	0,2 [11]	Водный спирт	20	2—3	75 [12]
—CO, >CH—CH_3, —CO	1,0 [11]	Метанол	Кипящий растворитель	2	67
		Диоксан	100	1/3	70
O, O	100 [8]	Метанол	Кипящий растворитель	3	40 [1]
		Диоксан	100	1/3	0
		Водный спирт	20	3	0
CH_3, O, O, O	100 [6]	Метанол	Кипящий растворитель	3	0

В водных растворах диоксана в присутствии 1/6 эквивалента едкого натра слабо энолизированный циклопентанон-2-карбоновый эфир энергично (с разогреванием) реагирует с акрилонитрилом при комнатной температуре и уже через полчаса дает с выходом 75% цианэтильное производное (XVII). Более сильно энолизированный циклогексанон-2-карбоновый эфир в тех же условиях образует цианэтильное производное (XVIII) лишь с выходом 33%.

Дезактивирующее влияние энолизации на реакцию цианэтилирования карбонильных соединений в сравнимых условиях наглядно можно видеть из рассмотрения табл. 2 и 3.

Таблица 2

Цианэтилирование β-дикарбонильных соединений в растворе трет. бутилового спирта в присутствии тритона *B*

Формула соединения	Количество энола в H_2O в %	Температура реакции в °C	Время реакции в час.	Выход* в %
$CH_2(COOC_2H_5)_2$	Следы [8,13]	30	2	83 [14]
$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	0,5 [11]	30—40	1	50 [15]
$CH_3COCH_2COCH_3$	19 [11]	90	2	49 [15]
$C_6H_5COCH_2COCH_3$	32,4 [11]	90	2	22 [15]

* Выходы указаны для дицианэтильных производных.

Таблица 3

Цианэтилирование β-дикарбонильных соединений в растворе водного диоксана в присутствии $^1/_6$ эквивалента едкого натра

Формула соединений	Количество энола в H_2O в %	Температура реакции в °C	Время реакции в час.	Выход в %
O, $COOC_2H_5$	0,2 [11]	20—30	$^1/_2$	75
$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	0,5 [11]	20 20	$^1/_2$ 5	15* 50*
CO, $CH—CH_3$, CO	1,0 [11]	20	5	55
O, $COOC_2H_5$	4,6 [11]	20	$^1/_2$	33
O, CH_3, CH_3, O	95,3 [11]	100 60—70 20	$3^1/_2$ 5 5	81 [3] 56* [3] 0
O, O	100 [8]	100 20	$2^1/_2$ 5	23** [3] 0
CH_3, O, O, O	100 [6]	20	5	0

* Выходы указаны для дицианэтильных производных.

** Реакция проводилась в присутствии эквивалента едкого натра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие калиевого призводного 2-метилдигидрорезорцина с 1-бромацетилциклогексанолом-1

В раствор калиевого производного 2-метилдигидрорезорцина, полученного из 0,6 г калия и 2 г 2-метилдигидрорезорцина (I) (т. пл. 209—210°), в 15 мл метанола внесли 3 г 1-бромацетилциклогексанола-1 (II); т. кип. 103—105° (0,5 мм); n_D^{20} 1,5170 [16] и затем кипятили с обратным холодиль-

ником в течение 3 час. После отгонки метанола в вакууме остаток обработали 10 мл воды и 10 мл эфира. Выпавшие кристаллы отфильтровали и промыли эфиром. Получено 1,7 г (40%) энольного эфира (III) с т. пл. 135—136° (из водного метанола).

Найдено %: С 67,55; 67,48; Н 8,19; 8,02
$C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 67,7; Н 8,3

При взбалтывании с 2%-ной соляной кислотой на холоду энольный эфир (III) почти количественно образует исходный метилдигидрорезорцин.

Взаимодействие калиевого производного 2-метилдигидрорезорцина с ω-бромацетофеноном

В раствор калиевого производного 2-метилдигидрорезорцина, приготовленный из 1 г калия и 3,2 г метилдигидрорезорцина в 25 мл метанола, внесли 4,8 г ω-бромацетофенона и затем кипятили с обратным холодильником в течение 3 час. После охлаждения раствор профильтровали и упарили в вакууме досуха. Остаток на холоду обработали раствором соды, затем нагревали 10—15 мин. при 60—70° с метанолом, подкисленным несколькими каплями концентрированной соляной кислоты (для удаления следов энольного эфира) и промыли водой. Получено 2,2 г (44%) трикетона (V) с т. пл. 125—126° (из метанола)

Найдено %: С 73,70; 73,84; Н 6,73; 6,59
$C_{15}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 73,75; Н 6,6

Гидролитическое расщепление трикетона (V)

2 г вышеописанного трикетона (V) и 1 г едкого кали в 20 мл воды нагревали при 60—70° до полного растворения кристаллов. После охлаждения и подкисления раствора концентрированной соляной кислотой выпало 1,6 г (80%) кетокислоты (VII) с т. пл. 94—95° (из воды)

Найдено %: С 73,73; 73,82; Н 6,42; 6,66
$C_{15}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 73,7 Н 6,6
Найден эквивалент титрования: 243,6; 250
$C_{15}H_{16}O_3$. Вычислен эквивалент титрования: 244

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 131—132° (из метанола).

Найдено %: N 14,57; 14,90
$C_{21}H_{20}O_6N_4$. Вычислено %: N 13,20

Метилирование 2-метилиндандиона-1,3

1. В раствор натриевого производного 2-метилиндандиона-1,3, приготовленного из 0,12 г натрия и 0,8 г 2-метилиндандиона-1,3 (VIII) (т. пл. 84—85°) в 3 мл метанола, внесли 1,5 г иодистого метила, и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 час. После охлаждения смесь обработали раствором 2 г соды, и продукт экстрагировали хлороформом. После удаления растворителя остаток полностью закристаллизовался. Получено 0,6 г (67%) 2,2-диметилиндандиона-1,3 (IX) с т. пл. 106—107° (из водного метанола). В литературе приводится т. пл. 107—108° [17].

2. Смесь 0,2 г тонко истертого амида натрия и 0,8 г 2-метилиндандиона-1,3 в 10 мл диоксана перемешивали при 60—70° в течение 10 мин. и после добавления 1,5 г иодистого метила нагревали еще 20 мин. при 100°. Охлажденный раствор упарили в вакууме досуха, а остаток обработали 10 мл насыщенного содового раствора. Получено 0,65 г (72%) 2,2-диметилиндандиона-1,3 (IX) с т. пл. 106—107° (из водного метанола).

В аналогичных условиях дигидрорезорцин практически не подвергается С-метилированию.

Гидролитическое расщепление 2,2-диметилиндандиона-1,3

Смесь 0,6 г 2,2-диметилиндандиона-1,3 и 0,6 г едкого кали в 10 мл воды перемешивали при 50—60° до растворения осадка (~ 20 мин.). После охлаждения и подкисления раствора концентрированной соляной кислотой выпало 0,6 г (86%) ортоизобутирилбензойной кислоты (X) с т. пл. 120—121° (из воды). В литературе приводится т. пл. 120—121° [7].

Взаимодействие бромистого аллила с калиевым производным 2-метил-3-цианциклогексанона

К раствору трет. бутилата калия, приготовленному из 0,7 г калия и 30 мл трет. бутилового спирта, прибавили 2,5 г 2-метил-3-цианциклогексанона (XIII) (т. пл. 57—58°) [18] и затем порциями при перемешивании внесли 3 г бромистого аллила. Через несколько минут наблюдалось выпадение обильного осадка бромистого калия. После 2-часового стояния при комнатной температуре раствор упарили в вакууме досуха, остаток обработали 10 мл воды и экстрагировали эфиром. Получено 1,7 г (51%) 2-метил-2-аллил-3-цианциклогексанона (XIV) с т. кип. 103—107° (2 мм); n_D^{20} 1,4850

Найдено %: C 74,67; 74,52; H 8,62; 8,77; N 7,68; 7,87
$C_{11}H_{15}ON$. Вычислено %: C 74,6 H 8,5 N 7,9

Семикарбазон плавится при 175—176° (из водного метанола)

Найдено %: N 23,67; 23,79
$C_{12}H_{18}ON_4$. Вычислено %: N 23,9

Формилирование 2-метил-2-аллил-3-цианциклогексанона

К 1 г раздробленного натрия в 50 мл эфира при перемешивании прибавили 4 г этилового эфира муравьиной кислоты и 4,6 г вышеописанного 2-метил-2-аллил-3-цианциклогексанона (XIV). После одночасового перемешивания и 12-часового стояния при комнатной температуре образовавшийся осадок Na-производного отфильтровывали, промывали эфиром, обрабатывали льдом и разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Выделившееся масло экстрагировали эфиром и перегоняли в вакууме. Получено 2,4 г (46%) 2-метил-2-аллил-3-циан-6-формилциклогексанона (XV) с т. кип. 123—126° (1 мм); n_D^{20} 1,5160.

Найдено %: C 70,50; 70,53; H 7,33; 7,19; N 6,55; 6,70
$C_{12}H_{15}O_2N$. Вычислено %: C 70,3 H 7,3 N 6,8

Вещество дает темное окрашивание с хлорным железом и на холоду растворяется в разбавленной щелочи.

Цианэтилирование 2-метилиндандиона-1,3

В раствор натриевого производного 2-метилиндандиона-1,3, приготовленного из 0,08 г едкого натра, 1,6 г 2-метилиндандиона-1,3 (VIII) и 12 мл водного диоксана (1 : 3), вносили 4 г акрилонитрила и смесь оставляли стоять при 20° в течение 5 час. Затем смесь подкисляли по конго разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, обрабатывали раствором соды и продукт экстрагировали эфиром. После удаления растворителя остаток полностью закристаллизовывался. Получено 1,2 г (55%) 2-метил-2-(цианэтил)-индандиона-1,3 (XVI) с т. пл. 84—85° (из водного метанола)

Найдено %: C 72,95; 73,03; H 5,20; 5.33; N 6,85; 6,91
$C_{13}H_{11}O_2N$. Вычислено %: C 73,2; H 5,1 N 6,6

В аналогичных условиях дигидрорезорцин, димедон, 2-метилдигидрорезорцин и α-алкилтетроновые кислоты (XI) и (XII) не подвергались цианэтилированию.

Цианэтилирование циклопентанон-2-карбонового эфира

К 0,26 г едкого натра в 10 мл воды при перемешивании прибавляли 6,4 г этилового эфира циклопентанон-2-карбоновой кислоты; т. кип. 103—105° (15 мм); n_D^{20} 1,4505 [19] и затем сразу вносили 4 г акрилонитрила в 34 мл диоксана. Температура раствора постепенно поднялась с 20 до 30°. Через полчаса после прибавления акрилонитрила реакционную смесь при охлаждении льдом подкисляли по конго разбавленной (1 : 1) соляной кислотой и экстрагировали хлороформом. После удаления растворителя остаток разгоняли в вакууме. Получено 6,4 г (75%) этилового эфира 2-(цианэтил)-циклопентанон-2-карбоновой кислоты (XVII) с т. кип 176—178° (8 мм); n_D^{20} 1,4644

Найдено %: C 62,78; 62,95; H 7,01; 7,11; N 6,85; 6,93
$C_{11}H_{15}O_3N$. Вычислено %: C 63,1; H 7,2; N 6,7

Семикарбазон плавится при 147—148° (из водного метанола)

Найдено %: N 20,72; 20,85
$C_{12}H_{18}O_3N_4$. Вычислено %: N 21,1

Цианэтилирование циклогексанон-2-карбонового эфира

При цианэтилировании этилового эфира циклогексанон-2-карбоновой кислоты, т. кип. 106—107° (11 мм), n_D^{20} 1,4750 [19], в вышеуказанных условиях теплового эффекта не наблюдалось. Из 6,8 г циклогексанон-2-карбонового эфира получено 3 г (33%) этилового эфира 2-(цианэтил)-циклогексанон-2-карбоновой кислоты (XVIII) с т. кип. 167—169° (7 мм); n_D^{20} 1,4715 [20]. Кроме того, возвратилось обратно 2,4 г циклогексанон-2-карбонового эфира. Семикарбазон этилового эфира 2-(цианэтил)-циклогексанон-2-карбоновой кислоты плавился при 168—169° (из водного метанола)

Найдено %: N 19,69; 19,83
$C_{13}H_{20}O_3N_4$. Вычислено %: N 20,0

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии калиевого производного 2-метилдигидрорезорцина с 1-(бромацетил)-циклогексанолом (II) в метанольном растворе образуется соответствующий энольный эфир (III) с выходом 40%. В тех же условиях ω-бромацетофенон с калиевым производным 2-метилдигидрорезорцина дает C-производное (V) с выходом 44%.

2. При 3-часовом кипячении с иодистым метилом в метанольной среде тетриновая кислота (XI) не подвергается метилированию, в то время как 2-метилиндандион-1,3 в тех же условиях дает C-метильное производное (IX) с выходом 70%.

3. В отличие от дигидрорезорцина 2-метилиндандион-1,3 легко подвергается C-метилированию в сухом диоксане.

4. 2-Метилиндандион-1,3 легче вступает в конденсацию с акрилонитрилом, чем производные дигидрорезорцина и α-алкилтетроновые кислоты.

5. В водном диоксане, в присутствии щелочи, циклогексанон-2-карбоновый эфир труднее подвергается цианэтилированию, чем циклопентанон--2-карбоновый эфир.

6. Отмеченные случаи пониженной нуклеофильной реакционной способности в ряду кетоэнольных соединения объяснены дезактивирующим действием энолизации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 300.
2. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, ЖОХ **23**, 1703 (1953).
3. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, ЖОХ **24**, 469 (1954).
4. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, ЖОХ **25**, 508 (1955).
5. G. Vavon, J. Conia, C. r. **223**, 157 (1946).
6. B. Eistert, W. Reiss, Ber. **87**, 95 (1954).
7. W. Roser, Ber. **17**, 2776 (1884).
8. F. Arndt, L. Loewe, R. Ginkök, Rev. faculté sci. univ. Istanbul, Sér. A, 11, № 4, 147 (1946); C. A. **41**, 3761 (1947).
9. H. Stetter, E. Klauke, Ber. **86**, 513 (1953).
10. H. Stetter, W. Dierichs, Ber. **85**, 1061 (1952).
11. М. И. Кабачник, ДАН **83**, 859 (1952).
12. G. Vavon, A. Horeau, Bull. (5) 1, 1703 (1934).
13. А. Физер и М. Физер, Органическая химия, ИЛ 1949, стр. 281.
14. H. Bruson, Org. Reactions 5, 100 (1949).
15. G. R. Zellars, R. Levine, J. Org. Chem. **13**, 911 (1948).
16. J. Billimoria, N. Maclagan, J. Chem. Soc. **1951**, 3067.
17. N. Wislicenus, L. Kötzle, Ann. **252**, 81 (1889).
18. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, ЖОХ **24**, 466 (1954).
19. W. Dieckmann, Ann. **317**, 52, 94 (1901).
20. H. Henecka, Ber. **81**, 208 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

Н. И. ШУЙКИН и В. А. ТУЛУПОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ИЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЯТЬЮ УГЛЕРОДНЫМИ АТОМАМИ В МОЛЕКУЛЕ

Впервые синтетически циклопентадиен был получен Зелинским и Левиной [1] по схеме

$$\text{циклопентенон} \xrightarrow{H_2} \text{циклопентанон} \xrightarrow{-H_2O} \text{циклопентен} \xrightarrow{Br_2} \text{дибромциклопентан} \xrightarrow{-2HBr} \text{циклопентадиен}$$

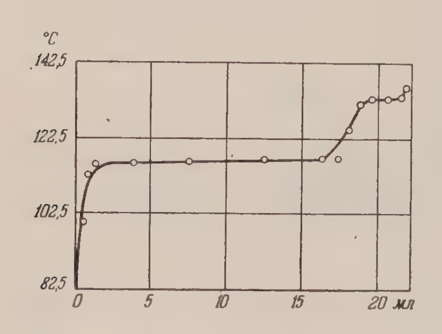
Как известно, циклопентадиен образуется при высокотемпературной переработке углей, нефти, углеводородных газов и другого органического материала. Так, он был выделен из продуктов коксования каменного угля [2] и крекинга газойля [3—4]. Волжинский и Щеглова [5] нашли, что при крекинге керосина при пониженном давлении фракция с т. кип. 28—50° приблизительно на 35% состоит из диенов, среди которых основную часть составляет циклопентадиен. Имеются указания на присутствие циклопентадиена в продуктах пиролиза природных газов [6], в светильном и водяном газах [7]. Казанский и Платэ [8] обнаружили циклопентадиен в продуктах пиролиза циклопентана. Вместе с последним циклопентадиен образуется в результате реакции диспропорционирования водорода в циклопентене, проходящей при 450 и 500° на алюмохромовом катализаторе и при 180—200° — на палладиевой черни [9]. Циклопентадиен образуется также при пиролизе низших парафинов [10], олефинов [11] и даже при крекинге фенола и алкилбензолов [12].

Задача прямого получения циклопентадиена контактной циклизацией пиперилена была поставлена Кеннеди и Хетцелем [13]; ими было установлено, что при 600—620° и пониженном давлении из пентадиена-1,3 в конденсате образуется до 9% циклопентадиена. С другой стороны, в ряде работ было показано [14—17], что некоторые гетероциклические соединения могут превращаться в пентадиен-1,3. Поэтому представляло интерес выяснить принципиальную возможность непосредственного получения циклопентадиена из простейших гетероциклических соединений в условиях, при которых наблюдалась циклизация пиперилена. С этой целью мы исследовали контактно-каталитические превращения тетрагидросильвана, α-метилтиофана, α-метилпирролидина и пиперидина.

Из перечисленных соединений наиболее доступным является тетрагидросильван, поэтому с ним было проведено большее число опытов с целью выяснения оптимальных условий и некоторых вопросов механизма образования циклопентадиена, а также подбора наиболее активного катализатора для проведения этой реакции. Было установлено, что оптимальной является температура 600° при давлении 30—35 мм. Из обследованных нами катализаторов: Al_2O_3, $Al_2O_3 + MnO$ (1 : 2), Zn_2SiO_4, $TiO_2 + Al_2O_3$ (5, 10 и 25 мол.%) и $TiO_2 + ThO_2$ (3 : 1) наиболее активным оказался смешанный контакт, состоящий из TiO_2 и Al_2O_3 (5 и 10% Al_2O_3).

Поэтому мы ограничиваемся приведением результатов исследования превращений указанных выше гетероциклов лишь на образцах титаноглиноземного катализатора.

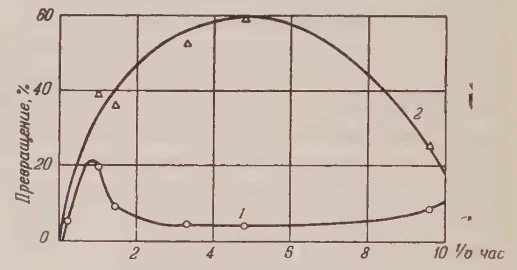
Нами было найдено, что при 600°, давлении 30—35 мм и объемной скорости 1 час$^{-1}$ в контакте с $TiO_2 + Al_2O_3$ (5 мол.% Al_2O_3) тетрагидросильван и α-метилтиофан превращаются в циклопентадиен с выходом ~20% от теорет. В контакте с $TiO_2 + Al_2O_3$ (10 мол.%) при объемной скорости проведения тетрагидросильвана и α-метилтиофана 0,2 час.$^{-1}$ образуется лишь ~ 5% циклопентадиена. Наряду с последним в обоих случаях получается значительное количество пиперилена (см. ниже). Что касается α-метилпирролидина и пиперидина, то только последний в контакте с $TiO_2 + Al_2O_3$ (5 мол.% Al_2O_3) дает следы циклопентадиена; основную массу катализата, как видно из кривой разгонки одного образца (фиг. 1), составляет пиридин. Кроме пиридина, в превращениях пиперидина образуется также пиррол, выход которого достигает 5,4% от теорет.



Фиг. 1. Кривая разгонки продуктов превращения пиперидина.

α-Метилпирролидин в принятых условиях превращается преимущественно в α-метилпиррол.

Для выяснения некоторых вопросов, связанных с механизмом реакции образования циклопентадиена, нами была исследована зависимость выходов циклопентадиена и пиперилена от времени контакта тетрагидросильвана с катализатором; кроме того, проводилось сопоставление глубины превращения пиперилена и тетрагидросильвана в циклопентадиен при одинаковом времени контакта. При этом было найдено, что на одном и том же катализаторе выход циклопентадиена из тетрагидросильвана выше, чем из пиперилена, хотя следовало бы ожидать обратного соотношения в случае, если бы реакция образования циклопентадиена проходила через промежуточную стадию образования пиперилена. Было также показано, что реакции образования циклопентадиена и пиперилена из тетрагидросильвана (фиг. 2) протекают параллельно и последовательно, причем максимумы выходов сдвинуты относительно друг друга. При известном времени контакта (фиг. 2) обе реакции являются независимыми. Однако при достаточно большом времени контакта циклопентадиен образуется не только непосредственно из тетрагидросильвана, но и дополнительно из пиперилена.



Фиг. 2. Зависимость выходов циклопентадиена (кривая 1) и пиперилена (кривая 2) от величины обратной объемной скорости пропускания тетрагидросильвана в контакте с $TiO_2 + Al_2O_3$ (5 мол.%)

С той же целью мы исследовали влияние на выход циклопентадиена наличия оснований в исходном тетрагидросильване. Катализу на $TiO_2 + Al_2O_3$ (5 мол.%) в указанных выше условиях был подвергнут тетрагидросильван, содержащий 5 вес.% пиперидина. Выход циклопентадиена при этом упал с 6,2 до 0,7% от теорет. Таким образом было установлено, что одним из факторов каталитического действия является «кислотность» катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных веществ и приготовление катализаторов

Тетрагидросильван и пиперидин получались гидрированием сильвана при 125° и пиридина при 150° по проточному методу на никеле, отложенном на сплаве никель — алюминий (27% Ni), полученном по методике, описанной ранее одним из нас [18]. Продукты гидрирования разгонялись на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок над натрием. Полученные нами тетрагидросильван и пиперидин обладали следующими свойствами: тетрагидросильван — т. кип. 79—79,2° (745 мм); d_4^{20} 0,8582; n_D^{20} 1,4087; пиперидин — т. кип. 105,5° (760); d_4^{20} 0,8640; n_D^{20} 1,4592. По литературным данным тетрагидросильван имеет [19]: т. кип. 78,5—80° (746); d_4^{20} 0,8552; n_D^{20} 1,4072 и пиперидин [20]: т. кип. 106°; d_4^{20} 0,8612 и n_D^{20} 1,4523.

α-Метилтиофан и α-метилпирролидин были получены контактным взаимодействием тетрагидросильвана с сероводородом и соответственно с аммиаком [20]. После двукратной разгонки катализатов из колбы Фаворского нами были получены α-метилтиофан и α-метилпирролидин с выходами соответственно в 38 и 20% от теорет. Они обладали следующими свойствами: α-метилтиофан, т. кип. 131—132° (757 мм); d_4^{20} 0,9533; n_D^{20} 1,4907, и α-метилпирролидин, т. кип. 104—105° (750 мм); d_4^{20} 0,8312; n_D^{20} 1,4380. Юрьев для этих соединений приводит следующие константы [20]: α-метилтиофан, т. кип. 131,2—131,5°; d_4^{20} 0,9541; n_D^{20} 1,4922; α-метилпирролидин, т. кип. 104—104,5° (755 мм); d_4^{20} 0,8307; n_D^{20} 1,4372.

Пиперилен был получен фракционированием технического препарата на колонке с погоноразделительной способностью в 70 теоретических тарелок. Была выделена узкая фракция, кипевшая в интервале 41,7—43,8° (757 мм); d_4^{20} 0,6834; n_D^{20} 1,4317; она представляла собой смесь цис- и транс-форм пиперилена. Литературные данные для смеси цис- и транс-пипериленов [21]: т. кип. 43°; d_4^{20} 0,685; n_D^{20} 1,4309.

Образцы титаноглиноземного катализатора с содержанием 5 и 10 мол. % окиси алюминия приготовлялись тщательным растиранием в ступке чистой двуокиси титана и свежеосажденной гидроокиси алюминия. Смесь формовалась в виде шариков, которые предварительно подсушивались при 150°.

Каталитические превращения тетрагидросильвана, α-метилтиофана, α-метилпирролидина и пиперидина

Опыты проводились в кварцевой трубке с внутренним диаметром 16 мм при 600° и давлении 30—40 мм. Исходные вещества подавались в каталитическую трубку из автоматической бюретки. В опыты с тетрагидросильваном, пипериленом и пиперидином мы брали по 50 г вещества, а с α-метилтиофаном и α-метилпирролидином соответственно по 25 и 20 г. В кинетические опыты бралось 15 г тетрагидросильвана. Продукты катализа собирались в приемнике, охлаждаемом водой, и в трех последовательно соединенных ловушках, две из которых погружались в смесь сухого льда и метилового спирта, а третья — в жидкий азот. Глубина крекинга определялась по весу жидкого катализата. Анализ на содержание циклопентадиена в катализатах проводился по методике, предложенной Афанасьевым [22]. Общее содержание диенов определялось реакцией с малеиновым ангидридом по методу Краузе, Когана и Полиевктовой [23]; при этом содержание пиперилена находилось по разности. Катализаты, полученные в опытах с тетрагидросильваном и пиперидином, фракционировались

на колонке, а катализаты α-метилтиофана и α-метилпирролидина разгонялись из колбы Фаворского. Результаты, полученные в опытах с тетрагидросильваном и α-метилтиофаном, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Превращения тетрагидросильвана и α-метилтиофана в контакте с $TiO_2+Al_2O_3$ при 600°

Опыты	Исходное вещество	Содержание в катализаторе в мол. %	Условия проведения опыта: давление в мм рт. ст.	Условия проведения опыта: объемная скорость в $час^{-1}$	Выход катализата в вес. %	Выход диенов в % от теорет.: циклопентадиена	Выход диенов в % от теорет.: пиперилена
1	Тетрагидросильван	5	30—35	1	95,0	19,7	40,0
2	Тетрагидросильван	5	30—35	0,5	93,7	6,2	48,3
3	Тетрагидросильван	10	30—40	0,2	70,0	4,6	28,5
4	Тетрагидросильван + +5% пиперидина	5	30—40	0,5	89,2	0,7	33,4
6	α-Метилтиофан	5	30—35	1	95,4	20,3	42,1
7	α-Метилтиофан	10	30—35	0,2	68,7	5,0	27,9

Таблица 2

Выход циклопентадиена при превращениях тетрагидросильвана и пиперилена в контакте с $TiO_2+Al_2O_3$

Опыты	Содержание Al_2O_3 в катализаторе в мол. %	Условия проведения опыта: давление в мм рт. ст.	Условия проведения опыта: температура в °С	Условия проведения опыта: объемная скорость в $час^{-1}$	Исходное вещество	Выход циклопентадиена в % от теорет.
1	5	30—35	600	0,5	Тетрагидросильван	6,2
2	5	30—35	600	0,5	Пиперилен	2,0
3	10	30—40	600	0,2	Тетрагидросильван	4,6
4	10	30—40	600	0,2	Пиперилен	2,9

Таблица 3

Зависимость выходов циклопентадиена и пиперилена от объемной скорости пропускания тетрагидросильвана над $TiO_2+Al_2O_3$ (5 мол. %) при 600° и давлении 25—30 мм

Опыты	Объемная скорость в $час^{-1}$	Выход диенов в % от теорет.: циклопентадиена	Выход диенов в % от теорет.: пиперилена	Опыты	Обеемная скорость в $час^{-1}$	Выход диенов в % от теорет.: циклоепентадиена	Выход диенов в % от теорет.: пиперилена
1	5	5,1	Не исследов-	4	0,3	4,6	52,3
2	1	20,0	39,7	5	0,2	3,6	59,3
3	0,7	9,4	36,3	6	0,1	6,5	25,1

Катализаты опытов 1, 2 и 3 были объединены и разогнаны на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. При 751 мм были выделены фракции: фр. I, т. кип. 24—41° (5,7 г); d_4^{20} 0,6375; n_D^{20} 1,3824;

бромное число 203,1; содержание непредельных 89,9%, исходя из расчета на C_5; фр. II, т. кип. 41—44° (83,7 г); d_4^{20} 0,6824; n_D^{20} 1,4329; остаток (12,3 г), который не исследовался. Катализаты опытов 6 и 7 перегонялись из колбочки Фаворского при 757 мм. Были выделены фракция с т. кип. 25—41° (1,7 г); n_D^{20} 1,3850 и фракция с т. кип. 41—44° (23,4 г); n_D^{20} 1,4330; ближе они не исследовались. Результаты кинетических измерений, проведенных с тетрагидросильваном, сведены в табл. 2 и 3.

Превращения пиперидина (50 г) исследовались в присутствии $TiO_2 + Al_2O_3$ с содержанием окиси алюминия 5 мол. %. Было получено 33,5 г катализата, в котором удалось обнаружить лишь следы циклопентадиена. Катализат был разогнан на колонке в 30 теоретических тарелок (см. фиг. 1); при этом были собраны следующие фракции:

	Т. кип. в °С	Колич. в г	Выход в % к катализату	d_4^{20}	n_D^{20}
Фр. I	82—116	0,8	2,3	—	1,4420
Фр. II	116	23,0	68,7	0,9779	1,5073
Фр. III	116—130	1,7	5,1	0,9738	1,5062
Фр. IV	130—132	1,8	5,4	0,9697	1,5044
	Остаток	5,2	18,5	—	—

Индивидуальными соединениями здесь являются пиридин (фр. II) и пиррол (фр. IV). Литературные данные для свойств пиррола [24]: т. кип. 130—131°; d_4^{20} 0,9691 и n_D^{20} 1,5035.

Исследование превращений α-метилпирролидина также проводилось в контакте с $TiO_2 + Al_2O_3$ (5 мол. %) при 600° и объемной скорости 0,5 час$^{-1}$. В опыт было взято 20 г α-метилпирролидина и собрано 19,0 г катализата, который был разогнан из колбы с дефлегматором. При этом незначительная часть (0,5 г) перешла при перегонке в интервале 79—146° (741), а основная масса (14,7 г) была собрана при 146—151°. Это вещество давало реакцию на пиррол и имело d_4^{20} 0,9289 и n_D^{20} 1,5003. Юрьев для α-метилпиррола дает следующие константы [20]: т. кип. 148,5—150°; d_4^{20} 0,9295 и n_D^{20} 1,5012. Небольшой остаток не исследовался. При превращениях азотсодержащих гетероциклов выделялось незначительное количество аммиака.

* * *

По аналогии с некоторыми реакциями, свойственными гетероциклическим соединениям, можно было ожидать, что в циклопентадиен будут превращаться все исследованные нами гетероциклы. Однако выполненное нами исследование указывает на существенное различие между O- и S-содержащими гидрированными гетероциклами, с одной стороны, и гидрюрами азотистых гетероциклических соединений — с другой. В данном случае реакция образования циклопентадиена на титаноглиноземном катализаторе имеет ограниченные рамки.

В настоящее время, за отсутствием достаточного экспериментального материала, пока нет возможности с полной определенностью изложить сущность замеченного нами важного факта. Однако на основании полученных опытных данных мы считаем возможным сделать попытку освещения механизма образования циклопентадиена. В литературе не имеется на этот счет каких-либо соображений, а схема, обычно прилагаемая к реакции дегидратации простых эфиров, не охватывает в данном случае всех продуктов, которые получаются при этой реакции. В самом деле, если бы

мы имели дело с последовательно протекающими реакциями дегидратации и дегидроциклизации, так что в первую стадию тетрагидросильван дегидратировался бы в пиперилен, а этот последний далее претерпевал бы дегидроциклизацию в циклопентадиен по схеме:

$$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH - CH_3 \\ \diagdown \ \diagup \\ O \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{c} CH - CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH_2 \quad CH - CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH - CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH \quad CH \\ \diagdown \ \diagup \\ CH_2 \end{array} + H_2,$$

то выходы циклопентадиена при проведении пиперилена над тем же катализатором должны были бы превышать выход его в превращениях тетрагидросильвана. Опыт, однако, дает обратное соотношение. Кроме того, кинетические измерения показывают, что образование циклопентадиена и пиперилена является результатом параллельно протекающих реакций. Следовательно, поскольку реакция каталитическая, при адсорбции тетрагидросильвана на поверхности катализатора, повидимому, образуется такой комплекс, который превращается и в одно и в другое соединение:

$$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH - CH_3 \\ \diagdown \ \diagup \\ O \end{array} \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = CH - CH = CH - CH_3. \\ \xrightarrow[-H_2]{-H_2O} \begin{array}{c} CH - CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH \quad CH \\ \diagdown \ \diagup \\ CH_2 \end{array} \end{cases}$$

Важную роль в этом процессе, как показал опыт, повидимому, играет природа катализатора. Глубина превращения будет определяться в таком случае энергетическим фактором.

ВЫВОДЫ

1. Исследована возможность образования циклопентадиена из α-метилтетрагидрофурана, α-метилтиофана, α-метилпирролидина и пиперидина в контакте с $TiO_2 + Al_2O_3$ при 600° в вакууме.

2. Установлено, что в принятых условиях циклопентадиен образуется с выходом ~20% от теорет. только из α-метилтетрагидрофурана и α-метилтиофана.

3. Основным превращением пиперидина и α-метилпирролидина является дегидрогенизация соответственно в пиридин и α-метилпиррол. При этом из пиперидина образуется, кроме того, до 5% пиррола.

4. Показано, что образование циклопентадиена и пиперилена из тетрагидросильвана на титаноглиноземном катализаторе является результатом параллельно и последовательно протекающих реакций.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский и Р. Я. Левина, Ber. **66**, 477 (1933).
2. G. Kraemer, A. Spilker, Ber. **29**, 552 (1896).
3. Л. Потоловский и А. Вимберг, Аз. нефт. хоз. № 2—3, 31 (1936).
4. H. Tropsch, C. L. Tomas, G. Egloff, J. C. Morrell, Ind. Eng. Chem. **30**, 169 (1938).
5. И. А. Волжинский и А. П. Щеглова, Синт. каучук № 4, 31 (1933).
6. S. F. Birch, E. N. Hague, Ind. Eng. Chem. **26**, 1008 (1934).
7. R. Ross, J. Race, J. Soc. Chem. Ind. **29**, 604 (1910).
8. Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, Ber. **67**, 1023 (1934).
9. А. Ф. Платэ и М. И. Батуев, ЖОХ **16**, 805 (1946).
10. F. E. Frey, H. I. Hepp, Ind. Eng. Chem. 24, 282 (1932).

11. A. E. Dunstan, E. N. Hague, D. A. Howers, Chim. et Ind. **34**, 273 (1935).
12. D. W. Vanas, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc. **70**, 4035 (1948).
13. R. M. Kennedy, S. J. Hetzel, Ind. Eng. Chem. **42**, 547 (1950).
14. U. de Melle, H. Guinot, Фр. пат. 811695 (1936); C. **1937**, II, 1680.
15. L. Burnette, Rubb. Chem. Technol. **18**, 284 (1945).
16. U. de Melle, Фр. пат. 942088 (1949); Chem. Abstr. **45**, 632 (1951).
17. Герм. пат. 713234 (1941); Chem. Abstr. **38**, 1534 (1944).
18. Н. И. Шуйкин и В. И. Бунина, ЖОХ **8**, 669 (1938).
19. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ДАН **2**, 60 (1933).
20. Ю. К. Юрьев, Учен. Зап. МГУ, вып. 79, 94, 146 (1945).
21. K. v. Auvers, H. W. Westerman, Ber. **54**, 2993 (1921).
22. Б. Н. Афанасьев, Зав. лаб. **14**, 1492 (1948).
23. В. П. Краузе, А. М. Коган и М. А. Полиевктова, Синт. каучук **3**, 30 (1934).
24. К. Бауэр, Анализ органических соединений, ИЛ, М., 1953, стр 153.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

Н. И. ШУЙКИН и Е. Д. ТУЛУПОВА

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ТУЙМАЗИНСКОГО БЕНЗИНА

Как известно, туймазинский бензин прямой гонки вследствие своих низких качеств, обусловленных наличием большого количества алканов нормального строения и значительного содержания органически связанной серы, не может быть использован для нужд автотранспорта без предварительного облагораживания. В настоящей работе мы поставили перед собой задачу выяснить возможность улучшения моторных свойств туймазинского бензина прямой гонки путем обессеривания и изменения его химического состава контактно-каталитическим путем в две стадии.

В первой стадии облагораживания в качестве катализатора был использован хлористый алюминий, позволяющий, как известно, одновременно проводить как обессеривание бензина, так и изомеризацию входящих в его состав пятичленных цикланов в шестичленые, а также изомеризацию алканов нормального строения в изоформы. Во второй стадии обессеренный бензин подвергается дегидрогенизационному катализу по Зелинскому. При этом гексагидроароматические углеводороды, содержавшиеся в исходном бензине, а также и образовавшиеся за счет изомеризации пятичленных цикланов, превращаются в соответствующие ароматические углеводороды.

На способность хлористого алюминия давать комплексы с различными органическими сернистыми соединениями как жирного, так и ароматического ряда в литературе имеются указания ряда авторов [1—4]. В работе других авторов [5] отмечается, что приемистость бензинов к ТЭС после обработки их хлористым алюминием значительно повышается. Зелинским и Юрьевым [6] показано, что при помощи хлористого алюминия можно достигнуть существенного обессеривания бензина, содержащего 0,392% органически связанной серы. Аналогичные результаты получили Гольдштейн и Семенова [7] при обессеривании хлористым алюминием бензина, содержащего меркаптаны, сульфиды жирного ряда и тиофен. Изомеризация моно- и диалкилциклопентанов в гексаметиленовые углеводороды под влиянием хлористого алюминия была показана Неницеску и Кантуниари [8] и другими авторами [9]. Подробно эта реакция была изучена Туровой-Поляк с сотрудниками [10]. Что касается реакции изомеризации н. алканов под влиянием хлористого алюминия, то по этому вопросу в литературе имеется ряд обзорных статей [11—13].

При решении поставленной нами задачи по изысканию условий облагораживания туймазинского бензина мы применяли хлористый алюминий с целью устранения из бензина органически связанной серы, превращения пятичленных цикланов в шестичленные (которые были затем дегидрированы в ароматические углеводороды) и изомеризации н. алканов в изоформы. Выполненное исследование показало, что в результате двухступенчатого облагораживания (реформирования) туймазинского бензина с концом кипения 200° и октановым числом без ТЭС 37,5 (с 1,5 мл ТЭС 59,6) можно повысить его октановое число до 50 пунктов без ТЭС (до

71,6 с 1,5 мл ТЭС). Такое улучшение моторных свойств бензина достигнуто за счет полного обессеривания, ароматизации цикланов и изомеризации алканов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Облагораживанию подвергались следующие образцы туймазинского бензина: 1) цельный бензин с пределами выкипания 34—200°; 2) бензин, лишенный головной части, с пределами выкипания 60—200° и 3) бензин, лишенный гептаново-метилциклогексановой фракции (91—103°). Извлечение из бензина головной фракции производилось с целью избежать потери ее при обработке бензина хлористым алюминием. Выделение гептаново-метилциклогексановой фракции производилось с целью выяснения возможности получения толуола каталитическим дегидрированием ее при 300°. Свойства исходных образцов туймазинского бензина приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства исходных образцов туймазинского бензина

№ образца	Образцы бензина	Пределы выкипания в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание ароматических углеводородов в вес. %	Содержание серы в вес. %	Октановое число по моторному методу		
							без ТЭС	с 1 мл ТЭС	с 1,5 мл ТЭС
1	Цельный бензин	34—200	1,4103	0,7305	8,0	0,08	37,5	52,6	59,6
2	Бензин без головной фракции	60—200	1,4149	0,7418	8,0	0,08	—	—	—
3	Бензин, лишенный фракции 91—103° . .	34—200	1,4122	0,7332	7,5	0,079	39,0	—	60

Отделение головной и гептаново-метилциклогексановой фракций бензина производилось на колонке эффективностью в 19 теоретических тарелок. Головная часть, выделенная из бензина в количестве 10%, очищалась от сернистых соединений серной кислотой (3% от веса фракции) и смешивалась в дальнейшем с облагороженной частью бензина.

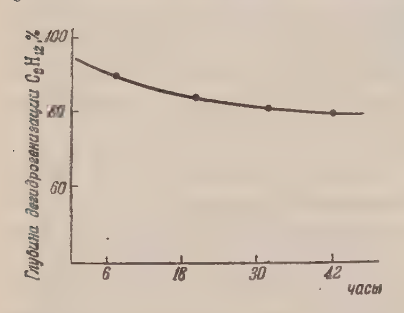
Условия проведения опытов и методика работы

В опытах контактирования бензина с хлористым алюминием варьировались: количество хлористого алюминия от 6 до 10%, время проведения реакции от 6 до 20 час. и температура от 80 до 100°. В каждый опыт мы брали по 500 г бензина. Опыты проводились в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. К холодильнику присоединялась ловушка, охлажденная сухим льдом, затем следовала промывная склянка с раствором плюмбита. По окончании операции контактирования бензин отделялся от хлористого алюминия, промывался водой, затем 10%-ным раствором едкого натра, вновь — водой и просушивался хлористым кальцием. После такой обработки потери бензина составляли 3,5—4%.

Для характеристики катализатов определялись их показатель преломления, удельный вес, пределы выкипания и содержание ароматических углеводородов (сернокислотным методом). Содержание сернистых соединений определялось ламповым методом по ГОСТ 17872-39 и октановые числа на моторе Вокеш. Дегидрогенизация бензина проводилась

в обычной аппаратуре проточного типа при 300—305° (в случае применения Pt-угля) и при 310—315° (в присутствии $Ni - Al_2O_3 + SiO_2$).

Катализаторы. Применявшиеся нами катализаторы (Pt-уголь с содержанием 10% Pt и Ni на смеси SiO_2 и Al_2O_3, содержащий 30% Ni) были приготовлены по методике, разработанной ранее Шуйкиным с сотрудниками. Объем восстановленного катализатора составлял 150 мл. Объемная скорость пропускания бензина была принята 0,4 час$^{-1}$. Изменение активности Pt-угля при дегидрогенизации бензина показано на фигуре. Никелевый катализатор в реакции дегидрогенизации отличался от Pt-угля несколько меньшей устойчивостью, но его можно было регенерировать до 9 раз. После регенерации воздухом при 300° в течение 4—5 час. и последующего восстановления водородом при 350° катализатор вновь имел высокую активность (глубина дегидрогенизации циклогексана равнялась 95—90%). Глубина изомеризации пятичленных цикланов в шестичленные устанавливалась дегидрогенизацией облагороженного в первой стадии бензина в присутствии платинированного угля (10% Pt).



Изменение активносит Pt-угля во времени при ароматизации туймазинского бензина. Контрольные опыты с циклогексаном

Содержание ароматических углеводородов в таком бензине после катализа повышалось с 8 до 28%. За счет изомеризации пятичленных цикланов в шестичленные содержание ароматики в катализате возрастало на 6% (см. образцы № 1 и № 3 в табл. 2). Оптимальными условиями для превращения пятичленных цикланов в шестичленные являются: время контактирования 6 час., количество хлористого алюминия 6% от веса исходного бензина и температура 80°. Повышение температуры до 100° при контактировании бензина с хлористым алюминием не улучшает качества получающегося бензина.

С увеличением времени контактирования и количества хлористого алюминия, повидимому, повышается и процентное содержание изоалканов в бензине, а следовательно, и октановое число его до 71,6 (см. табл. 2, образец № 7), т. е. на 12 пунктов выше по сравнению с октановым показателем исходного бензина. Свойства образцов облагороженного бензина приводятся в табл. 2.

При рассмотрении данных табл. 2 можно заключить, что применение двухступенчатого процесса позволяет достигнуть существенного облагораживания туймазинского бензина за счет ароматизации цикланов, частичной изомеризации алканов, полного обессеривания (что приводит к повышению приемистости бензина к ТЭС), а также за счет изъятия из бензина пятичленных цикланов, которые, начиная с этилциклопентана, обладают низкими октановыми показателями. Следует отметить, что одну и ту же порцию хлористого алюминия можно было эффективно использовать в трех операциях. Опыт показывает, что в первой ступени облагораживания октановое число бензина удается повысить до 64 с 1,5 мл ТЭС, т. е. на 4,4 пункта по сравнению с исходным. Изменение группового химического состава бензина в результате проведения первой стадии облагораживания приведено в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что за счет пятичленных цикланов можно повысить содержание гексаметиленовых углеводородов в бензине на 8,9%.

Изомеризация н. алканов в бензине при обработке хлористым алюминием была подтверждена отдельными опытами с индивидуальными н. гептаном и н. октаном.

Изомеризация н. алканов в присутствии хлористого алюминия

Опыты изомеризации проводились с чистыми н. гептаном и н. октаном, предварительно перегнанными на колонке эффективностью в 28 теоретических тарелок. Они имели следующие свойства, которые близки к литературным данным [14]: н.гептан — т. кип. 98,6° (исправл.); n_D^{20} 1,3875; d_4^{20} 0,6843; н.октан — т. кип. 126,0° (исправл.); n_D^{20} 1,3970 и d_4^{20} 0,7020. Контактирование их проводилось при 100° и атмосферном давлении в продолжение от 6 до 12 час. Обработка изомеризатов н. гептана и н. октана производилась аналогично описанной выше. Содержание образовавшихся изосоединений определялось по методике, описанной

Таблица 2

Характеристика образцов облагороженного туймазинского бензина

№ образца	Образцы облагороженного бензина	Выходы после обработки $AlCl_3$ в вес. %	Пределы выкипания в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание ароматических углеводородов в вес. %	Октановое число по моторному методу		
							без ТЭС	с 1 мл ТЭС	с 1,5 мл ТЭС
1	Цельный бензин после катализа	—	47—200	1,4195	0,7460	22,0	40,0	62,0	—
2	Цельный бензин после обработки $AlCl_3$ (6%) при 80°, 6 час. . . .	97,8	40—200	1,4128	0,7335	8,5	40,5	60,0	64,0
3	Образец № 2 после катализа .	—	48—200	1,4270	0,7579	28,0	44,0	64,0	67,0
4	Бензин без фракции 91—103° после обработки $AlCl_3$ в тех же условиях . . .	97,0	40—200	1,4127	0,7346	8,0	40,0	59,3	63,4
5	Образец № 4 после катализа .	—	47—200	1,4232	0,7523	22,0	48,0	65,0	68,0
6	Бензин без головной фракции после обработки $AlCl_3$ (10%), 20 час. при 80°	96,3	60—200	1,4114	0,7392	8,0	—	—	—
7	Образец № 6 после катализа и смешения его с головной фракцией	—	42—200	1,4238	0,7491	25,0	50,0	—	71,6

Таблица 3

Групповой состав исходного и облагороженного туймазинского бензина (по методу анилиновых точек)

Содержание углеводородов в вес. %	Исходный цельный бензин	Бензин после обработки хлористым алюминием	Содержание углеводородов в вес. %	Исходный цельный бензин	Бензин после обработки хлористым алюминием
Ароматические .	9,0	8,5	Гексаметиленовые	13,5	22,4
Пентаметиленовые	9,5	0,6	Парафиновые . .	68,0	68,5

Молдавским и Лившиц [15]. Выделявшийся газ анализировался в аппарате Орса — Лунге; он состоял только из предельных углеводородов. Условия опытов и свойства полученных изомеризатов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика изомеризатов н. гептана и н. октана

№ опыта	Исходный углеводород	Условия опыта		Выход изомеризатов на исх. углеводород в вес. %	Свойства изомеризатов*			Содерж. изосоедин. на исходн. углеводород в вес. %
		колич. $AlCl_3$ в вес. %	время контактирования в час.		пределы выкипания в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	
1	н. Гептан	6	6	87,0	38—112	1,3855	0,6799	10,5
2	То же	8	6	86,0	40—112	1,3835	0,6751	11,2
3	» »	6	8	88,0	40—112	1,3852	0,6753	12,0
4	» »	6	12	85,0	41—112	1,3850	0,6755	12,5
5	н. Октан	6	6	90,5	43—146	1,3941	0,6965	11,0
6	То же	6	8	90,0	43—150	1,3946	0,6968	11,5

* Для установления строения изомерных гептанов нами из соединенного изомеризата была выделена фракция с температурой выкипания 80—90°. Снятием спектров комбинационного рассеяния света, произведенным М. И. Батуевым, было установлено, что эта фракция состоит главным образом из 2,4-диметилпентана с примесью незначительных количеств 2,2-диметилпентана и 2,2,3-триметилбутана.

Данные, приведенные в табл. 4, показывают, что с увеличением количества хлористого алюминия и времени контактирования увеличивается и содержание изоалканов в изомеризате. При этом наблюдается также частичный крекинг углеводородов. При обработке хлористым алюминием цельного бензина в принятых нами условиях крекинг его был настолько слабым, что пределы выкипания бензина практически почти не изменялись. Потери на газ обычно не превышали 3,5—4%. Не исключено, что отсутствие крекинга объясняется тем обстоятельством, что образующийся комплекс из части хлористого алюминия с сернистыми соединениями [1] и ароматическими углеводородами [16] подавляет агрессивное действие хлористого алюминия, не вошедшего в комплексообразование.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в результате обработки туймазинского бензина хлористым алюминием (6—10%) достигается полное его обессеривание. Если учесть, что одна порция $AlCl_3$ может быть использована для трех последовательных операций, расход его не превышает 2—3,5% от веса бензина.

2. Установлено, что при этом, наряду с обессериванием, одновременно происходит изомеризация пятичленных цикланов в шестичленные (содержание шестичленных нафтенов увеличивается на 8,9%) и изомеризация н. алканов в изоформы (на 10—12%).

3. В результате двухстадийного облагораживания бензина удается повысить его октановое число до 71,6 с 1,5 мл ТЭС, т. е. на 12 пунктов выше по сравнению с исходным бензином.

Институт органической химии
им Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Wood, A. Lowy, W. F. Faragher, Ind. Eng. Chem. 16, 1116 (1924).
2. M. A. Joutz, P. P. Perkins, Ind. Eng. Chem. 19, 1243 (1927).
3. P. Borgstrom, R. W. Bost, J. C. Entire, Ind. Eng. Chem. 22, № 1, 87 (1930).
4. А. С. Броун и Т. В. Сукачева, Химия твердого топлива № 5, 491 (1936).
5. W. A. Schulze, A. E. Buell, Brennst.-Chem. 17, No 4, 73 (1936).
6. Н. Д. Зелинский и Ю. К. Юрьев, Нефт. хоз. 26, № 9, 36 (1934).
7. Д. Л. Гольдштейн и А. Я. Семенова, Восточн. нефть № 2, 22 (1939).
8. C. D. Nenitzescu, J. P. Cantuniari, Ber. 66, 1097 (1933).
9. A. L. Glasebrook, W. G. Lovell, J. Am. Chem. Soc. 61, 1717 (1939).
10. М. Б. Турова-Поляк и Н. Б. Барановская, ЖОХ 9, 429 (1939); М. Б. Турова-Поляк и З. А. Макеева, там же, стр. 1279; М. Б. Турова-Поляк и О. И. Полякова, там же, стр. 233; М. Б. Турова-Поляк и А. Ф. Кошелев, там же, стр. 2178; М. Б. Турова-Поляк и Е. В. Всеволжская, ЖОХ 11, 824 (1941).
11. Р. Д. Оболенцев, ЖОХ 16, 77 (1946).
12. А. Д. Петров, Синтез и изомерные превращения алифатических углеводородов, Изд. АН СССР, М.— Л., 1947, стр. 151.
13. Г. Пайнс, Катализ в органической химии, ИЛ, М., 1953, стр. 5.
14. G. Egloff, Physical Const. of Hydrocarbons, I, N. Y., 1939, стр. 5, 40, 49.
15. Б. Л. Молдавский и С. Е. Лившиц, ЖОХ 5, 422 (1935).
16. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев и С. Д. Федосеев, ЖОХ 17, 555 (1947); В. В. Коршак и Г. С. Колесников, ЖОХ 14, 1092, 435 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

С. Н. УШАКОВ и А. Ф. НИКОЛАЕВ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 2. О НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ РЕАКЦИЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА И ВИНИЛКАРБАЗОЛА И СВОЙСТВАХ СОПОЛИМЕРОВ

В предыдущем сообщении нами было показано, что добавление винилкарбазола к сложным виниловым эфирам резко снижает их скорость полимеризации [1]. Константы сополимеризации r_1 и r_2, определенные для винилкарбазола и сложных эфиров винилового спирта с муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной кислотами, указывают на то, что активность винилкарбазола и виниловых эфиров в реакции совместной полимеризации очень различна. Во всех случаях более активным компонентом является винилкарбазол. Поскольку знание констант сополимеризации все же не дает возможности представить полную картину поведения смеси мономеров при совместной полимеризации и предвидеть некоторые свойства сополимеров, нами была изучена более подробно система винилацетат — винилкарбазол, в частности, и для подтверждения предположения о зависимости молекулярного веса сополимеров от скорости реакции сополимеризации для указанных систем. Метод проведения реакции сополимеризации, очистка и выделение сополимеров указаны в предыдущем сообщении.

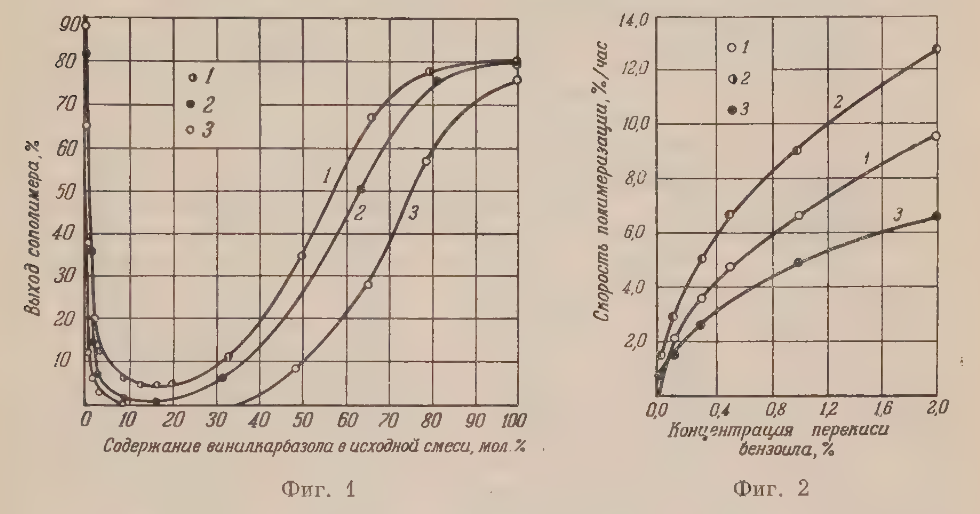
Влияние температуры. Влияние температуры на скорость совместной полимеризации винилацетата и винилкарбазола изучалось при 65, 80 и 100°. При каждой температуре наблюдению подвергались по 10—12 различных соотношений компонентов. Из фиг. 1 видно, что скорость сополимеризации возрастает с увеличением температуры реакции для всех исходных соотношений компонентов. Если при температурах 80 и 100° наблюдается сополимеризация при любом исходном соотношении мономеров, то при температуре 65° — лишь при некотором соотношении. В пределах 10—35 мол.% винилкарбазола в исходной смеси за время реакции (9 час.) при концентрации перекиси бензоила — 0,5% не наблюдалось образования сополимеров. Этот результат, наблюдаемый впервые, позволяет более критически отнестись к некоторым указаниям на отсутствие сополимеризации ряда пар мономеров [2, 3]. При проведении сополимеризации следует учитывать исходный состав смеси, температуру и длительность процесса, концентрацию инициатора. При надлежащем учете указанных факторов и соответствующем подборе условий реакции, несомненно, удастся получить сополимеры из соединений, которые до сих пор считались не сополимеризующимися.

Влияние состава исходной смеси на состав сополимеров. Влияние состава исходной смеси мономеров на состав сополимеров изучалось на 12 различных смесях. Все опыты проводились при температуре 100° и концентрации перекиси бензоила 0,5%. Данные опытов представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что все сополимеры обогащены винилкарбазолом по

сравнению с исходной смесью, но величина обогащения снижается по мере увеличения концентрации винилкарбазола в исходной смеси.

Влияние концентрации перекиси бензоила. Влияние концентрации перекиси бензоила на скорость совместной полимеризации винилацетата и ви-



Фиг. 1 Фиг. 2

Фиг. 1. Зависимость скорости полимеризации винилацетата и винилкарбазола от температуры проведения опыта: *1* — 100°; *2* — 80°; *3* — 65°.

Фиг. 2. Влияние концентрации перекиси бензоила на скорость сополимеризации винилацетата и винилкарбазола: *1* — молярное соотношение винилацетата к винилкарбазолу 10 : 1; *2* — 2 : 1; *3* — 1 : 1.

нилкарбазола изучалось на трех различных смесях мономеров. Все опыты проводились при температуре 100° и продолжительности 1 час. Концентрация перекиси изменялась от 0 до 2%. Результаты сведены в табл. 2. Из табл. 2 и фиг. 2 видно, что с увеличением концентрации перекиси бензоила скорость сополимеризации винилацетата и винилкарбазола возрастает и между средней скоростью процесса и корнем квадратным из исходной концентрации перекиси существует пропорциональная зависимость (средняя скорость процесса выражена в процентах превращения в час).

В опытах, проведенных при молярном соотношении винилацетата к винилкарбазолу 10 : 1, без добавок перекиси за первый час полимеризации не наблюдалось образования сополимера, в то же время полимеризация систем с большим содержанием винилкарбазола (при молярном соотношении компонентов 2 : 1 и 1 : 1) приводит к образованию сополимеров уже в первый час реакции и тем больше, чем выше процент винилкарбазола в исходной смеси.

Растворимость. Растворимость сополимеров винилацетата и винилкарбазола различного состава определялась в 13 растворителях. Методика качественного определения растворимости состояла в том, что пробирки с 10 мг вещества, залитого 10 мл растворителя, выдерживались 24 часа при температуре 20°. Сополимер считался растворимым при образовании однородного раствора. Оказалось, что все сополимеры растворимы в диоксане, хлороформе, бензоле и не растворимы в петролейном эфире. Сополимеры с небольшим содержанием винилкарбазола (до 30 мол. %) растворялись также в ацетоне, эфире, четыреххлористом углероде, этилацетате, а сополимеры с содержанием винилкарбазола до 10 мол. % растворимы в метиловом и этиловом спиртах, уксусной кислоте. Сравнение растворяющей способности растворителей сополимеров винилацетата и винилкарбазола проводилось

Таблица 1

Влияние состава исходной смеси на состав сополимеров

Молярное соотношение винилацетата к винилкарбазолу	Выход сополимера в %	Содержание азота в сополимере в %	Содержание винилкарбазола в мол. %		$\frac{M_2'}{M_2^0}$
			в исходной смеси M_2^0	в сополимере M_2^1	
Ва	64,65	—	—	—	—
100,22	37,66	0,40	0,99	2,58	2,61
50,00	20,12	1,41	1,97	9,72	4,95
30,25	11,87	2,10	3,21	15,38	4,78
20,14	9,12	2,73	4,73	21,20	4,48
10,10	6,68	3,85	9,01	33,57	3,73
8,05	4,98	4,17	11,37	37,61	3,31
5,04	5,09	4,68	16,56	44,85	2,80
3,01	7,07	5,40	24,89	56,54	2,30
2,03	10,67	5,80	33,01	64,00	1,94
1,00	35,34	6,24	50,50	73,40	1,45
0,51	67,48	6,61	66,30	81,82	1,23
0,25	78,02	6,98	79,00	89,24	1,13
Вк	79,90	7,24	100,00	100,00	1,00

Таблица 2

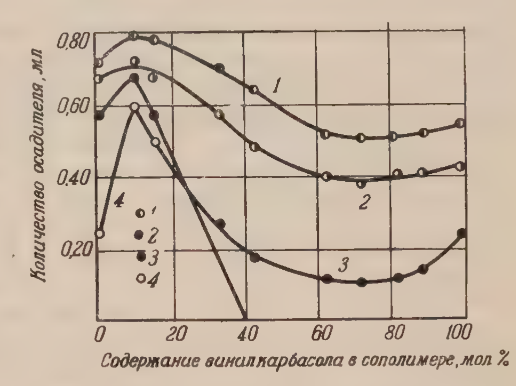
Влияние концентрации перекиси бензоила на скорость сополимеризации винилацетата (M_1^0) и винилкарбазола (M_2^0)

Взято мономеров в молях·10^2		Молярное соотношение $\frac{M_1^0}{M_2^0}$	Концентрация перекиси бензоила (с) в %	Выход сополимера в %	Средняя скорость процесса $/\sqrt{c}$
M_1^0	M_2^0				
1,8957	0,1895	10,00	—	—	—
1,8975	0,1893	10,02	0,1	2,11	6,60
1,8980	0,1895	10,01	0,3	3,64	6,62
1,8966	0,1892	10,03	0,5	4,77	6,73
1,9112	0,1895	10,08	1,0	6,69	6,69
1,9368	0,1896	10,21	2,0	9,47	6,69
1,1000	0,5463	2,01	—	0,80	—
1,1080	0,5468	2,03	0,1	1,51	4,73
1,1018	0,5466	2,02	0,3	2,67	4,82
1,1213	0,5462	2,05	1,0	4,91	4,91
1,1798	0,5467	2,16	2,0	6,58	4,65
0,7358	0,7157	1,03	—	1,51	—
0,7187	0,7154	1,00	0,1	2,90	9,07
0,7197	0,7158	1,01	0,3	5,05	9,18
0,7280	0,7157	1,02	0,5	6,64	9,35
0,7205	0,7158	1,01	1,0	8,98	8,98
0,7292	0,7155	1,02	2,0	12,76	9,02

следующим бразом [4]: 50 мг сополимера растворялись в 2 мл растворителя, и раствор «титровался» нерастворителем (петролейным эфиром) при температуре 20°. Конец «титрования» определялся сравнением образующейся мути с мутью эталонного образца, полученного смешением 2 мл 0,001 N раствора $AgNO_3$ с 1 мл 0,001 N раствора $NaCl$, подкисленного азотной кислотой. Число миллилитров петролейного эфира, пошедшее на титрование, принималось за число осаждения. Этот метод позволил при малой затрате вещества найти изменение растворимости сополимеров

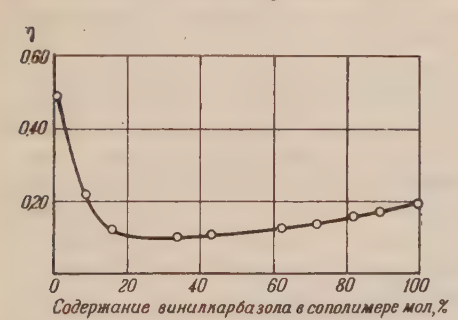
в зависимости от состава и установить лучшие растворители. Данные опытов представлены на фиг. 3. Лучшими растворителями для сополимеров винилацетата и винилкарбазола оказались диоксан и хлороформ.

Характеристическая вязкость растворов сополимеров. В настоящее время для определения молекулярного веса вискозиметрическим путем наиболее полно характеризующей соответствующую зависимость является формула [5] $[\eta] = kM^{\alpha}$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость; k — коэффициент, постоянный для растворов данного полимер-гомологического ряда в данном растворителе; α — величина, характеризующая форму макромолекулы в растворе. Значение α зависит от гибкости цепей и изменяется от 0,5 до 2.



Фиг. 3. Зависимость растворимости сополимеров винилацетата и винилкарбазола от содержания в них винилкарбазола: *1* — растворимость сополимеров в диоксане; *2* — в хлороформе; *3* — в ацетоне; *4* — в бензоле

Характеристическая вязкость раствора полимера зависит от природы растворителя, но для данного растворителя увеличивается с ростом молекулярного веса полимера. Хотя вискозиметрическим методом нельзя получить абсолютные значения величины молекулярного веса полимеров различных классов (так как неизвестны значения k и α) и в особенности сополимеров, тем не менее этот метод позволяет сравнивать и характеризовать высокомолекулярные вещества. В работе для изучения вязкости нами применялись растворы сополимеров винилацетата и винилкарбазола в бензоле с концентрацией 0,2, 0,4 и 0,8 на 100 мл растворителя. Непосредственно перед измерением растворы фильтровались через стеклянный фильтр № 2 для удаления пылинок. Измерения производились при температуре 20° в вискозиметре Оствальда. Температура в 30-литровом водном термостате поддерживалась с точностью ±0,001° при помощи контактного термометра и электронного реле, предложенного Сочевановым [6]. Размеры капилляра вискозиметра были выбраны таким образом, чтобы время истечения бензола было не менее 90 сек. Каждое измерение повторялось не менее 5 раз, и в счет принимались лишь те величины, расхождение между которыми не превышало 0,2 сек. Для проверки чистоты капилляра через определенные промежутки времени проводились контрольные измерения времени истечения чистого бензола. Величины приведенной вязкости $\left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right)$ наносились на график в зависимости от концентрации, и кривые экстраполировались к нулевой концентрации, что давало характеристическую вязкость $[\eta]$ [7].

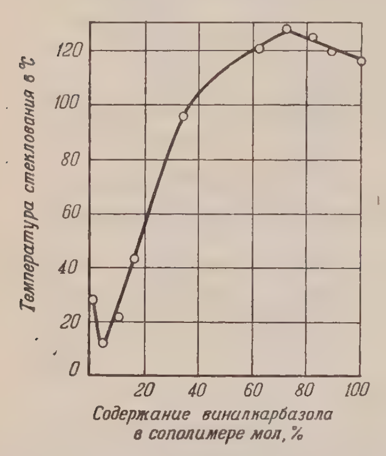


Фиг 4. Зависимость характеристической вязкости сополимеров от их состава

Из фиг. 4 видно, что добавление к винилацетату даже небольшого количества винилкарбазола (~ 20 мол.%) резко снижает молекулярный вес продуктов реакции. Все сополимеры винилацетата и винилкарбазола имеют характеристическую вязкость ниже таковой для поливинилкарбазола,

полученного в идентичных условиях. Полученные опытные данные находятся в соответствии с высказанным нами предположением [1] о снижении молекулярного веса продуктов реакции при сополимеризации мономеров типа винилкарбазол и сложных виниловых эфиров.

Температура стеклования. Температура стеклования сополимеров винилацетата и винилкарбазола различного состава определялась дилатометрическим методом, позволяющим установить точку перегиба (T_c) на кривой зависимости объема образца от температуры. 1 г запрессованного образца помещался в трубку и закрывался притертой пробкой, в которую был впаян капилляр длиной 50 см и внутренним диаметром 0,5 мм. Дилатометр присоединялся к вакууму и после отсоса воздуха заполнялся ртутью до определенного уровня в капилляре. Для определения зависимости объем — температура дилатометр помещался в термостат, нагревание которого осуществлялось со скоростью 1 град./мин. в течение 5 мин. Последующие 5 мин. перед отсчетом высоты столба ртути в капилляре температура поддерживалась постоянной. Результаты опытов представлены на фиг. 5.



Фиг. 5. Зависимость температуры стеклования от состава сополимеров винилацетата и винилкарбазола

Как видно из фиг. 5, сополимеры винилацетата и винилкарбазола, в зависимости от состава, имеют различную температуру стеклования. Введение небольшого количества винилкарбазола в молекулу поливинилацетата (3 и 10 мол. %) приводит к снижению T по сравнению с поливинилацетатом, а сополимеры с небольшим содержанием винилацетата имеют даже более высокую температуру, чем поливинилкарбазол.

Известно, что количество полярных групп и атомов, входящих в состав макрополимера, их природа, а также возможность более или менее плотной упаковки, определяют силы взаимодействия цепей макромолекул. Поливинилацетат содержит полярные группы — $OCOCH_3$ с величиной сил молекулярной когезии 5600 кал/г-мол., а поливинилкарбазол — неполярные карбазольные группы с большой величиной сил молекулярной когезии за счет большого числа групп $=CH$ —, составляющих его молекулу. При этом молекулы поливинилкарбазола располагаются таким образом, что у них обеспечивается взаимодействие по плоскостям (а не по ребрам шестиугольников) и энергия связи образующихся узлов велика. Поэтому поливинилкарбазол имеет более высокую температуру стеклования, чем поливинилацетат.

Снижение температуры стеклования сополимеров винилацетата и винилкарбазола, содержащих небольшое количество винилкарбазола, можно объяснить тем, что введение в цепочку поливинилацетата больших молекул винилкарбазола приводит к понижению плотности упаковки (цепи более раздвинуты) и уменьшению сил взаимодействия между цепями. При этом силы взаимодействия карбазольных групп не компенсируют снижения энергии связи диполей — $OCOCH_3$ между цепями.

Повышение температуры стеклования сополимеров винилацетата и винилкарбазола, содержащих небольшое количество молекул винилацетата, видимо, можно объяснить тем, что взаимодействие карбазольных групп между цепями поливинилкарбазола не является полным из-за пространственных затруднений. Поэтому введение небольших ацетатных групп в молекулу поливинилкарбазола облегчает поворот звеньев вокруг углерод-углеродной связи и приводит к более полному соприкосновению кар-

базольных групп цепей по плоскостям. Следствием этого и является повышение температуры стеклования. Подобный факт повышения температуры стеклования сополимеров по сравнению с температурой стеклования полимеров наблюдался Маргаритовой и Райской [8] для систем дивинил — динонилмалеат и дивинил динонилфурмарат.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние исходного соотношения компонентов, температуры реакции и концентрации инициатора на скорость совместной полимеризации винилацетата и винилкарбазола.

2. Дана характеристика сополимеров винилацетата и винилкарбазола различного состава, полученных при температуре 100°. Показано, что полученные в идентичных условиях сополимеры в зависимости от состава различаются растворимостью, величиной молекулярного веса и температурой стеклования.

Ленинградский
технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков и А. Ф. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, № 1, 83.
2. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950, стр. 245.
3. И. П. Лосев и Г. С. Петров, Химия искусственных смол, 1951, стр. 218.
4. W. Toeldte, Chem. Techn. 2, 54 (1950).
5. P. Flory, J. Am. Chem. Soc. **65**, 380 (1943).
6. В. Г. Сочеванов, ЖПХ **13**, 793 (1940).
7. А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, 1951, стр. 166.
8. М. Ф. Маргаритова и В. А. Райская, Труды Московского института тонкой химической технологии **4**, 37 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

Г. С. КОЛЕСНИКОВ и В. В. КОРШАК

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 91. ПЕРЕАРИЛИРОВАНИЕ 1,2-ДИФЕНИЛЭТАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ранее нами было установлено, что 1,2-дифенилэтан и другие диарилалканы под влиянием хлористого алюминия претерпевают реакцию линейной поликонденсации, названную нами реакцией переарилирования [1—3]. Нам казалось желательным выяснение основных закономерностей этой реакции, и с этой целью было предпринято более подробное изучение переарилирования 1,2-дифенилэтана. 1,2-Дифенилэтан был выбран в качестве объекта изучения потому, что в этом случае вероятность реакции внутримолекулярной циклизации практически равна нулю и течение основного процесса не будет ею искажаться, что может иметь место, например, при переарилировании дифенилметана. В настоящем сообщении приводятся результаты переарилирования 1,2-дифенилэтана при различных температурах.

Методика проведения опытов была такова. В реакционную пробирку с боковым отводом помещают отвешенное количество дифенилэтана и пробирку нагревают в глицериновой бане или бане со сплавом Вуда. Температуру в бане поддерживают постоянной. Пробирку закрывают пробкой, в которой укреплены термометр и барботер, доходящие почти до дна пробирки. Когда дифенилэтан в реакционной пробирке нагреется до желаемой температуры и она перестанет изменяться в течение 15—20 мин., в реакционную пробирку вносят мелко измельченный хлористый алюминий, стараясь не попадать на стенки пробирки. Сразу же после внесения хлористого алюминия реакционную пробирку закрывают пробкой с термометром и барботером и начинают пропускать через реакционную смесь ток сухого азота со скоростью 40 мл/мин. Боковая трубка реакционной пробирки соединена с холодильником, охлаждаемым водой, и приемником, градуированным с точностью до 0,1 мл. Отсчет времени ведут от момента внесения хлористого алюминия в дифенилэтан.

Реакционная смесь после внесения хлористого алюминия сразу темнеет и вспенивается за счет испарения образующегося бензола; основное количество бензола собирается в приемнике в первые 20—40 мин. По истечении установленного для данного опыта времени пробирку вынимают из греющей бани, прибавляют в нее возможно быстрее разбавленную соляную кислоту и бензол и при помощи бензола содержимое пробирки количественно переносят в делительную воронку. Отделяют водный раствор от бензольного, и бензольный раствор промывают несколько раз водой, сушат хлористым кальцием и отгоняют из раствора бензол; хлористый кальций, применявшийся для осушки, дважды ополаскивают небольшим количеством сухого бензола, и этот бензол прибавляют к основному бензольному раствору. После отгонки бензола отгоняют под вакуумом дифенилэтан и остаток взвешивают.

В тех случаях, когда, наряду с растворимым полифенилэтилом, образуется нерастворимый трехмерный продукт поликонденсации, содержимое реакционной пробирки количественно переносят в коническую

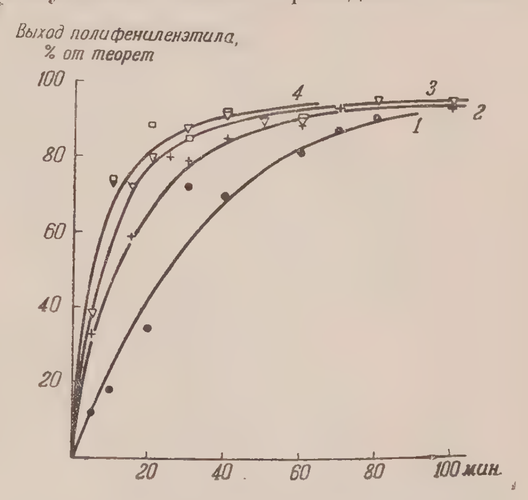
колбу, и всю смесь фильтруют через стеклянный пористый фильтр с отсасыванием. Нерастворимый продукт промывают бензолом до тех пор, пока «промывной» бензол не перестанет окрашиваться, сушат и взвешивают. «Промывной» бензол присоединяют к фильтрату, и фильтрат обрабатывают, как указано выше.

Для выяснения влияния температуры на скорость реакции переарилирования 1,2-дифенилэтана было проведено 4 серии опытов при различных температурах. Во всех опытах этих серий концентрация хлористого алюминия была постоянной и равнялась 6,8 мол.%. В опытах каждой серии температура была постоянной. Результаты опытов приведены в табл. 1—4 и на фиг. 1. Приведенные в этих таблицах константы скорости реакции переарилирования вычислены по обычным формулам

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)},$$

где a — максимальный теоретически возможный выход полифениленэтила (считая, что 1 молекула 1,2-дифенилэтана превращается в звено $—C_6H_4CH_2CH_2—$) в основомолях; x — количество образовавшегося полифениленэтила в основомолях; t — время в секундах. Размерность константы скорости реакции второго порядка будет «$сек^{-1}$ $моль^{-1}$», так как каждый основомоль образовавшегося полифениленэтила соответствует 1 молю прореагировавшего 1,2-дифенилэтана.



Фиг. 1. Переарилирование 1,2-дифенилэтана при различных температурах: *1* — 80°; *2* — 90°; *3* — 100°; *4* — 105°

При разделении продуктов реакции мы выделяли непрореагировавший 1,2-дифенилэтан, но часть его терялась за счет неполноты конденсации при перегонке, и поэтому мы были вынуждены прибегнуть к указанным выше единицам измерения.

Из табл. 1—4 видно, что реакция переарилирования подчиняется закономерностям реакций второго порядка. При 90, 100 и 105° константа скорости, вычисленная для реакции первого порядка, уменьшается со временем; при 80° эта константа является постоянной, повидимому, в результате низкой концентрации растущих цепей при этой температуре, благодаря чему реакция протекает как квазимономолекулярная. Одновременно происходит, повидимому, взаимодействие образующегося полифениленэтила с бензолом, удаление которого из реакционной смеси при 80° несколько затруднено. При 80° константа скорости реакции второго порядка сначала возрастает и затем остается постоянной. Средняя величина константы скорости реакции второго порядка при 80° для времени, начиная с 30 мин., равна $13,5 \cdot 10^{-3}$, для 90, 100 и 105° средние величины константы скорости реакции второго порядка равны соответственно $21,5 \cdot 10^{-3}$, $31,5 \cdot 10^{-3}$ и $40,0 \cdot 10^{-3}$. На основании этих величин температурные коэффициенты скорости реакции равны:

$$\frac{K_{90}}{K_{80}} = 1,59; \quad \frac{K_{100}}{K_{90}} = 1,47; \quad \frac{K_{100}}{K_{80}} = 1,53; \quad \frac{K_{105}}{K_{100}} = 1,61;$$

средняя величина равна $1,54 \pm 0,07$. Энергия активации, вычисленная на основании найденных констант скорости реакции, составляет $11400 \pm$ ± 500 кал/моль (фиг. 2).

Таблица 1

Переарилирование 1,2-дифенилэтана при 80°

Продолжительность опыта в мин.	Получено полифениленэтила в % от теорет.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^3$	Молекулярный вес полифениленэтила
5	12,3	4,4	4,2	Продукты низкого молекулярного веса
10	18,4	3,4	3,4	Продукты низкого молекулярного веса
20	34,5	3,5	4,0	1450
30	72,6	7,2	13,4	1520
40	70,0	5,0	8,9	1770
60	81,4	4,7	11,1	1690
70	88,0	5,0	15,8	1760
80	91,0	5,1	18,4	2030

Таблица 2

Переарилирование 1,2-дифенилэтана при 90°

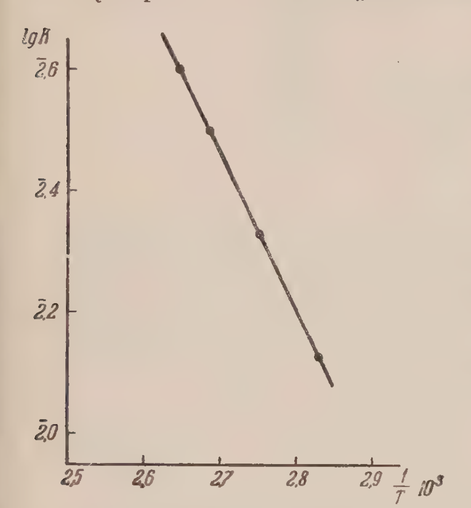
Продолжительность опыта в мин.	Получено полифениленэтила в % от теорет.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^3$	Молекулярный вес полифениленэтила
5	33,2	13,5	15,1	Продукты низкого молекулярного веса
15	58,6	9,8	14,3	
25	80,1	10,7	24,3	1630
30	79,2	8,7	19,2	1690
40	85,3	8,0	22,0	1850
60	89,3	6,2	21,0	2270
80	93,6	5,7	27,8	2290
100	94,9	5,0	28,4	2650

Таблица 3

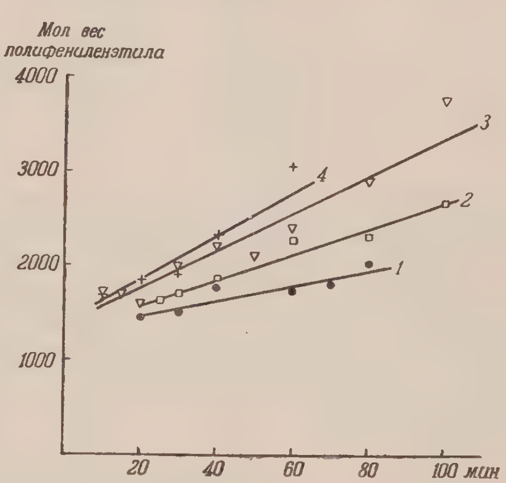
Переарилирование 1,2-дифенилэтана при 100°

Продолжительность опыта в мин.	Получено полифениленэтила в % от теорет.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^3$	Молекулярный вес полифениленэтила
5	38,5	16,2	19,0	—
10	73,5	22,1	42,0	1730
15	72,2	14,2	26,2	1680
20	80,1	13,4	30,4	1570
30	84,8	10,5	28,3	1980
40	91,5	10,2	40,4	2190
50	90,2	4,9	27,7	2120
60	90,2	6,4	21,3	2370
80	96,3	7,1	48,5	2910
100	95,4	5,1	31,2	3740

Молекулярный вес полифениленэтила, образующегося в результате переарилирования 1,2-дифенилэтана в присутствии хлористого алюминия, зависит от температуры реакции. Из табл. 1—4 и фиг. 3 видно, что повышение температуры переарилирования приводит к повышению молекулярного веса полифениленэтила, мало заметному на ранних стадиях реакции и совершенно явному на более поздних стадиях. Из табл. 1—4 и фиг. 1 и 3 видно также, что молекулярный вес полифениленэтила во второй половине процесса растет быстрее, чем увеличивается выход полифениленэтила. Это доказывает, что наряду с постепенным увеличением молекулярного веса полифениленэтила в результате взаимодействия поли-



Фиг. 2. Влияние температуры на скорость переарилирования 1,2-дифенилэтана



Фиг. 3. Влияние температуры реакции на молекулярный вес полифениленэтила: 1—80° 2 — 90°; 3 — 100°; 4 — 105°

Таблица 4

Переарилирование 1,2-дифенилэтана при 105°

Продолжительность опыта в мин.	Получено полифениленэтила в % от теорет.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^3$	Молекулярный вес полифениленэтила
10	74,4	22,7	44,0	1710
20	88,8	18,3	60,7	1830
30	84,9	10,5	28,2	1880
40	91,9	10,5	42,8	2240
60	91,0	6,4	24,5	3080

фениленэтила с дифенилэтаном происходит образование более высокомолекулярных продуктов в результате взаимодействия образовавшихся молекул полифениленэтила между собой.

Для выяснения изменения молекулярного веса в ходе переарилирования дифенилэтана при более высоких температурах нами была проведена серия опытов при 140° в присутствии 6,8 мол.% хлористого алюминия. Полученные результаты приведены в табл. 5 и на фиг. 4 и 5.

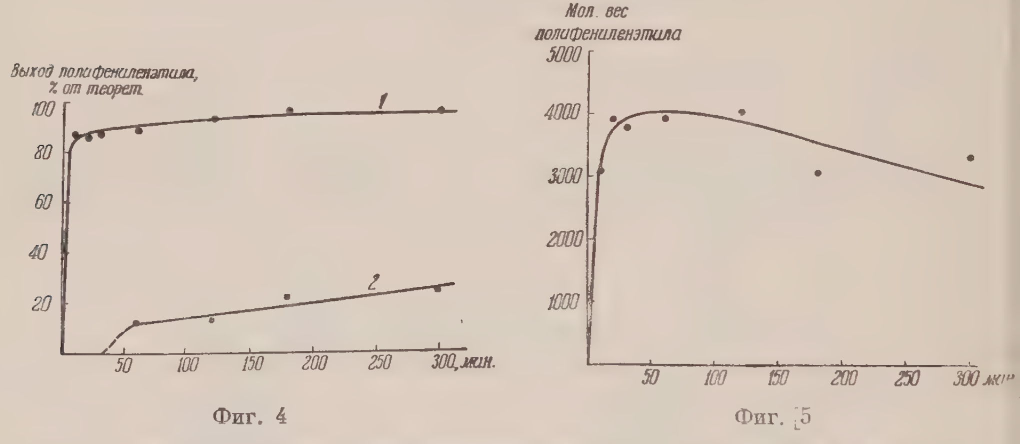
Из табл. 5 и фиг. 4 и 5 видно, что переарилирование 1,2-дифенилэтана при 140° приводит к образованию растворимого полифениленэтила и трехмерного нерастворимого и неплавкого продукта поликонденсации, вы-

Таблица 5

Переарилирование 1,2-дифенилэтана при 140°

Продолжительность опыта в мин.	Получено в % от теорет. растворимого полифениленэтила	Получено в % от теорет. трехмерного полифениленэтила	Молекулярный вес полифениленэтила
10	86,6	—	3120
20	85,8	—	3890
30	87,5	—	3788
60	77,0	12,3	3960
120	80,5	13,1	4040
180	75,3	21,9	3110
300	75,3	23,9	3200

ход которого возрастает с увеличением продолжительности реакции. Интересно отметить, что молекулярный вес растворимого полифениленэтила вначале быстро повышается, достигает максимального значения и вслед за тем начинает уменьшаться; в то же время выход трехмерных продуктов поликонденсации повышается. Это понижение молекулярного веса,



Фиг. 4 Фиг. 5

Фиг. 4. Переарилирование 1,2-дифенилэтана при 140° : *1* — суммарный выход; *2* — выход трехмерного продукта

Фиг. 5. Переарилирование 1,2-дифенилэтана при 140°

по нашему мнению, объясняется тем, что образование трехмерных продуктов поликонденсации происходит главным образом за счет «сшивания» наиболее длинных линейных молекул; вероятность образования разветвлений, и тем самым вероятность участия в построении трехмерных молекул, возрастает с увеличением длины молекул линейных продуктов поликонденсации, как это было показано нами ранее [4].

Нами было изучено также влияние температуры на молекулярный вес продуктов переарилирования 1,2-дифенилэтана в интервале температур от 90 до 180° при постоянной концентрации хлористого алюминия, равной 6,8 мол.%, и постоянной продолжительности реакции, равной 5 час. Полученные результаты приведены в табл. 6 и на фиг. 6 и 7.

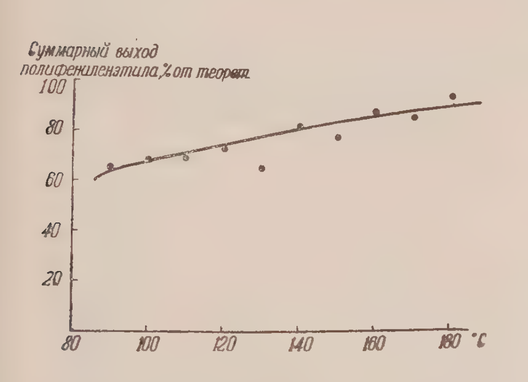
Из табл. 6 видно, что повышение температуры переарилирования приводит к образованию трехмерного продукта, выход которого возрастает с повышением температуры. Молекулярный вес растворимого полифениленэтила при повышении температуры сначала возрастает, достигая ма-

Таблица 6

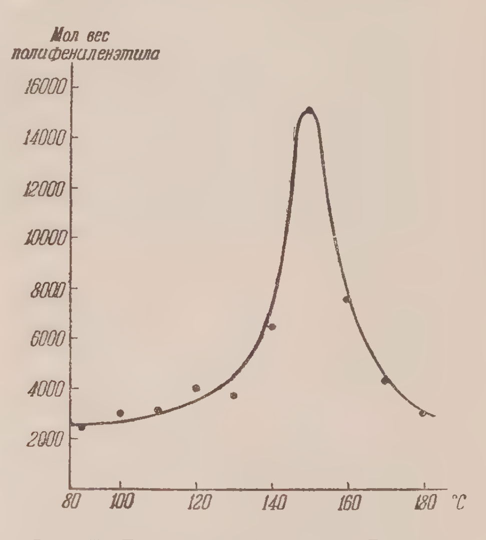
Переарилирование 1,2-дифенилэтана при различных температурах

Температура в °С	Получено в % от теорет. растворимого полифениленэтила	Получено в % от теорет. трехмерного полифениленэтила	Молекулярный вес полифениленэтила
90	64,8	—	2480
100	68,3	—	3020
110	70,0	—	3100
120	74,4	—	4000
130	61,3	4,4	3680
140	70,0	13,1	7440
150	63,0	15,8	15070
160	67,4	21,9	7550
170	61,3	26,2	4360
180	71,8	24,5	3130

ксимума при 150°, а затем резко понижается (фиг. 7). Это уменьшение молекулярного веса является, по нашему мнению, следствием образования трехмерных продуктов из наиболее высокомолекулярной части полифениленэтила. Вполне вероятно, что одновременно при 160—180° происходит взаимодействие полифенилэтила более высокого молекулярного веса с низкомолекулярными продуктами поликонденсации и 1,2-дифенилэтаном, не вступившим в реакцию. В результате этих реакций также происходит понижение молекулярного веса растворимого полифениленэтила.



Фиг. 6. Переарилирование 1,2-дифенилэтана при различных температурах



Фиг. 7. Влияние температуры реакции на молекулярный вес полифениленэтила

ВЫВОДЫ

1. Изучено переарилирование 1,2-дифенилэтана в присутствии хлористого алюминия при различных температурах.

2. Найдено, что переарилирование 1,2-дифенилэтана подчиняется закономерностям реакции второго порядка и энергия активации равна 11400 ± 500 кал/моль.

3. Установлено, что рост цепи при переарилировании 1,2-дифенилэтана происходит не только за счет взаимодействия полифениленэтила с дифенилэтаном, но и в результате взаимодействия молекул полифениленэтила между собой.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Г. С. Колесников, ДАН **70**, 625 (1950).
2. В. В. Коршак и Г. С. Колесников, ДАН **76**, 69 (1951).
3. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 761.
4. В. В. Коршак, Г. С. Колесников и Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 365.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

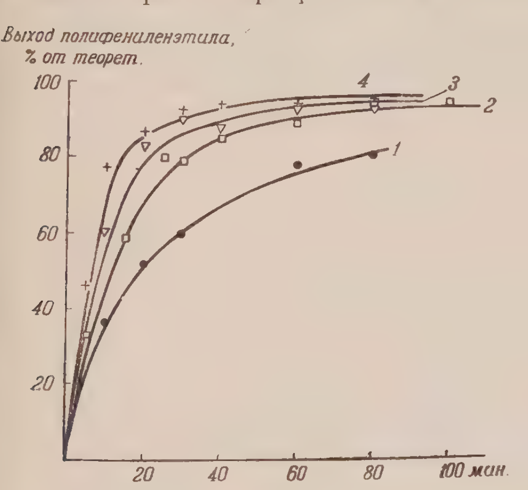
Г. С. КОЛЕСНИКОВ и В. В. КОРШАК

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

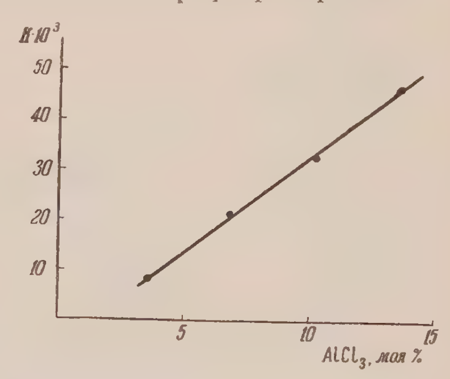
СООБЩЕНИЕ 92. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ПЕРЕАРИЛИРОВАНИЕ 1,2-ДИФЕНИЛЭТАНА

В предыдущем сообщении было показано влияние температуры на переарилирование 1,2-дифенилэтана и установлено, что эта реакция подчиняется закономерностям реакции второго порядка [1]. Ранее нами было показано, что при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом концентрация хлористого алюминия не является безразличной, и можно было предполагать, что и при переарилировании 1,2-дифенилэтана изменение концентрации хлористого алюминия будет отражаться на течении процесса и молекулярном весе продуктов реакции [2]. В настоящем сообщении приводятся результаты опытов, проведенных с целью проверки этого предположения.

Для выяснения влияния концентрации катализатора на скорость реакции переарилирования 1,2-дифенилэтана было проведено 4 серии опытов при 90° при различной концентрации хлористого алюминия. Полученные результаты приведены в табл. 1—4 и на фиг. 1. Поскольку ранее было установлено [1], что переарилирование 1,2-дифенилэтана подчиняется закономерностям реакции второго порядка, то вычислялась только константа скорости реакции второго порядка. Методика проведения опытов была такая же, как и раньше [1].



Фиг. 1. Переарилирование 1,2-дифенилэтана при различной концентрации хлористого алюминия: *1* — 3,4 мол. %; *2* — 6,8 мол. %; *3* — 10,2 мол. %; *4* — 13,6 мол.%

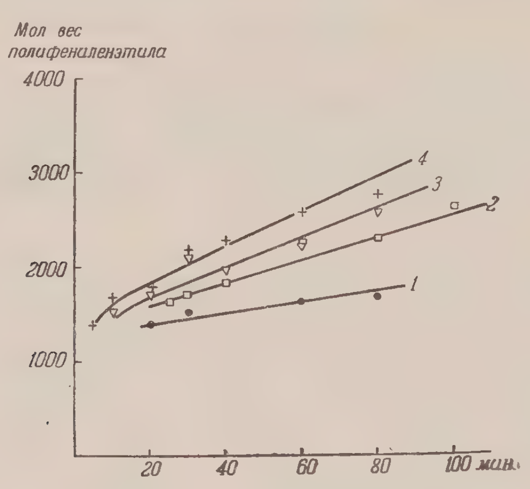


Фиг. 2. Влияние концентрации хлористого алюминия на скорость переарилирования 1,2-дифенилэтана

Средние значения константы скорости реакции переарилирования 1,2-дифенилэтана при концентрациях хлористого алюминия 3,4; 6,8; 10,2

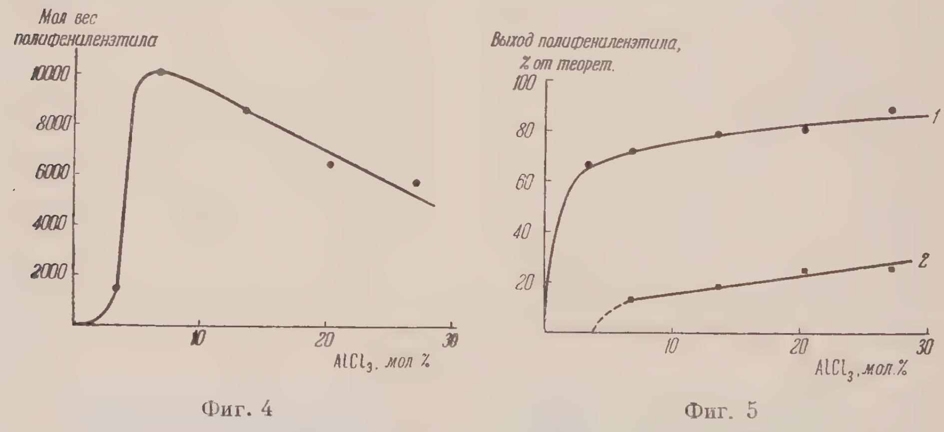
и 13,6 мол.% равны $8{,}4 \cdot 10^{-3}$, $21{,}5 \cdot 10^{-3}$, $32{,}9 \cdot 10^{-3}$ и $46{,}9 \cdot 10^{-3}$, соответственно. Из этих данных видно, что константа скорости реакции прямо пропорциональна концентрации хлористого алюминия, являющегося катализатором этой реакции (фиг. 2).

Из табл. 1—4 и фиг. 3 видно, что молекулярный вес полифениленэтила увеличивается с повышением концентрации катализатора, причем во второй половине процесса молекулярный вес полифениленэтила увеличивается



Фиг. 3. Влияние концентрации хлористого алюминия на молекулярный вес полифениленэтила: *1* — 3,4 мол.%; *2* — 6,8 мол.%; *3* — 10,2 мол.%; *4* — 13,6 мол.%

быстрее, чем возрастает его выход. Это доказывает то, что образование высокомолекулярного полифениленэтила происходит не только за счет взаимодействия растущих молекул полифениленэтила с дифенилэтаном, но



Фиг. 4 Фиг. 5

Фиг. 4. Переарилирование 1,2-дифенилэтана при 140°

Фиг. 5. Переарилирование 1,2-дифенилэтана при 140°; *1* — суммарный выход; *2* — выход трехмерного продукта

и в результате взаимодействия молекул полифениленэтила между собой [1].

С целью выяснения влияния концентрации катализатора на молекулярный вес полифениленэтила при переарилировании 1,2-дифенилэтана

Таблица 1

Переарилирование 1,2-дифенилэтана при концентрации хлористого алюминия 3,4 мол. %

Продолжительность опыта в мин.	Получено полифениленэтила в % от теор.	$K_2 \cdot 10^3$	Молекулярный вес полифениленэтила
10	36,3	8,7	—
20	51,6	8,1	1430
30	59,9	7,6	1520
60	78,3	9,1	1640
80	81,4	8,3	1660

Таблица 2

Переарилирование 1,2-дифенилэтана при концентрации хлористого алюминия 6,8 мол. %

Продолжительность опыта в мин.	Получено полифениленэтила в % от теорет.	$K_2 \cdot 10^3$	Молекулярный вес полифениленэтила
5	33,2	15,1	Продукты низкого молекулярного веса
15	58,6	14,3	
25	80,1	24,3	1630
30	79,2	19,2	1690
40	85,3	22,0	1850
60	89,3	21,0	2270
80	83,6	27,8	2290
100	94,9	28,4	2650

Таблица 3

Переарилирование 1,2-дифенилэтана при концентрации хлористого алюминия 10,2 мол. %

Продолжительность опыта в мин.	Получено полифениленэтила в % от теорет.	$K_2 \cdot 10^3$	Молекулярный вес полифениленэтила
10	59,9	23,9	1550
20	82,7	36,2	1740
30	90,2	46,1	2100
40	88,4	28,8	1960
60	92,8	32,3	2250
80	94,1	30,0	2600

при более высокой температуре была проведена серия опытов при 140° с переменным количеством катализатора; продолжительность опытов была постоянной (4 часа). Полученные результаты приведены в табл. 5 и на фиг. 4 и 5.

Таблица 4

Переарилирование 1,2-дифенилэтана при концентрации хлористого алюминия 13,6 мол. %

Продолжительность опыта в мин.	Получено полифениленэтила в % от теорет.	$K_2 \cdot 10^3$	Молекулярный вес полифениленэтила
5	46,4	26,2	1410
10	77,4	52,0	1690
20	87,0	51,0	1780
30	92,8	64,6	2180
40	93,7	55,6	2290
60	94,1	40,0	2610
80	95,4	39,0	2780

Из табл. 5 и фиг. 4 видно, что при увеличении концентрации катализатора молекулярный вес полифениленэтила вначале резко возрастает, затем повышение концентрации катализатора приводит к понижению молекулярного веса растворимого полифениленэтила и одновременному увеличению выхода трехмерного полифениленэтила. Образование трехмерных продуктов переарилирования происходит главным образом за счет наиболее высокомолекулярной части полифениленэтила.

Таблица 5

Переарилирование 1,2-дифенилэтана при 140° и переменной концентрации катализатора

Концентрация катализатора в мол. %	Получено в % от теорет.		Молекулярный вес растворимого полифениленэтила
	растворимого полифениленэтила	трехмерного полифениленэтила	
3,4	65,6	—	1520
6,8	58,6	13,1	10100
13,6	60,4	18,4	8580
20,4	56,9	24,9	6460
27,2	63,9	25,8	5790

ВЫВОДЫ

Изучено влияние концентрации хлористого алюминия на скорость реакции переарилирования 1,2-дифенилэтана и на молекулярный вес образующегося полифениленэтила.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 172.
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 172.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

А. Д. ПЕТРОВ и Г. И. НИКИШИН

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛИЛХЛОРСИЛАНОВ

В недавних исследованиях Петрова и Миронова [1], Петрова и Никишина [2] был описан Mg-органический синтез некоторых метилметаллилсиланов и металлилтрихлорсилана. Прямой же синтез металлилхлорсиланов еще не изучался, в то время как по прямому синтезу других алкенилсиланов имеется несколько сообщений. Херд [3] получил винил- и аллилхлорсиланы, Петров и Садых-Заде [4] на основе 1,3-дихлорбутена-2 получили целую гамму хлорсодержащих соединений с одним и двумя атомами кремния.

Не вызывает сомнений, что и прямой синтез металлилхлорсиланов должен представить не меньший интерес, хотя бы потому, что в патентной литературе [5] имеются данные о ценных свойствах высокомолекулярных кремнеорганических соединений, полученных из мономеров, содержащих металлильные радикалы. Среди продуктов осуществленного в настоящем исследовании прямого синтеза металлилхлорсиланов, с общим выходом в 40%, преобладающим оказался металлилтрихлорсилан $Cl_3SiCH_2-C(CH_3)=CH_2$ в отличие от синтеза изобутилхлорсиланов, где преобладал изобутилдихлорсилан $Cl_2HSiCH_2-CH(CH_3)-CH_3$. Выделение индивидуальных металлилхлорсиланов было затруднено примесью близко кипящих диеновых углеводородов: диметаллила, образующегося, очевидно, путем рекомбинации свободных металлильных радикалов и изомеризующегося в условиях синтеза в диизокротил.

Попытки метилирования $Cl_3SiCH_2-C(CH_3)=CH_2$ избытком CH_3MgCl или CH_3MgJ окончились неожиданно для нас неудачей. В обоих случаях был выделен как основной продукт — гексаметилдисилоксан и лишь с 3%-ным выходом в случае CH_3MgCl получался и $(CH_3)_3SiCH_2-C(CH_3)=CH_2$

$$Cl_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2+CH_3MgJ\xrightarrow{H_2O}(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$$

и

$$Cl_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2+CH_3MgCl\xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3+(CH_3)_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2.$$

Предпринятый обходный путь синтеза $(CH_3)_3SiCH_2-C(CH_3)=CH_2$ из $Cl(CH_3)_2SiCH_2-C(CH_3)=CH_2$ и избытка CH_3MgCl, но меньшего, чем в случае

$Cl_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$, привел к образованию желаемого соединения уже как главного продукта, но и здесь при замене хлористого метила иодистым метилом или иодистым этилом удалось выделить лишь силоксаны:

$$Cl(CH_3)_2SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 \begin{cases} \nearrow + CH_3MgJ \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3 \\ \searrow + C_2H_5MgJ \xrightarrow{H_2O} C_2H_5(CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2C_2H_5. \end{cases}$$

При взаимодействии CH_3MgJ с триметилметаллилсиланом, а также с триэтилметаллилсиланом и при последующем гидролизе реакционных смесей силоксаны оказались преобладающими продуктами (получающимися с выходами в 42 и 70% соответственно).

$$(CH_3)_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2+CH_3MgJ \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$$

и

$$(C_2H_5)_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2+CH_3MgJ \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow (C_2H_5)_3Si-O-Si(C_2H_5)_3+CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3.$$

В случае триэтилметаллилсилана выделяющийся при этом 2-метилпропен был идентифицирован как 1,2-дибром-2-метилпропан. При действии CH_3MgJ на $(C_2H_5)_3SiCH_2-CH=CH_2$ (с последующим гидролизом) реакция распада по связи Si — C не имела места, и триэтилаллилсилан вернулся неизмененным. Эти результаты интересно сопоставить с изученной Петровым и Щуковской [6] реакцией взаимодействия C_6H_5Li с $(C_6H_5)_3SiCH_2-CH=CH_2$, которая протекала по схеме:

$$(C_6H_5)_3SiCH_2-CH=CH_2\cdot C_6H_5Li \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_3SiOH+CH_2=CH-CH_3.$$

Таким образом, по эффективности атакующего действия на аллилсиланы мы должны расположить изученные нуклеофильные реагенты в ряд: $C_6H_5Li > CH_3MgJ > CH_3MgCl$.

После этого, в целях дальнейшего изучения в реакциях конденсации с RMgX, было проведено хлорирование $Cl_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$ в надежде осуществления при этом главным образом аномального хлорирования по Львову — Тищенко. Наши надежды оправдались: наряду с образованием дихлорида (который претерпевал β-распад) получался и монохлорид:

$$Cl_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2+Cl_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow Cl_3SiCH_2-\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2Cl + Cl_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{\|}{C}}-CH_2Cl.$$

$$\downarrow$$

$$SiCl_4+CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2Cl$$

Метилирование этого монохлорпроизводного при помощи CH_3MgCl прошло без распада по связи Si — C:

$$Cl_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2+CH_3MgCl \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2.$$

Таким образом, прочность связи Si — C к действию нуклеофильных реагентов в $(CH_3)_3Si-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$ ниже, чем в $(C_2H_5)_3SiCH_2CH=CH_2$ и $(CH_3)_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2$. Упрочение связи Si — C с введением в радикал металлил хлора, повидимому, объясняется тем, что связь Si — C становится менее полярной, приближаясь по характеру к связи C — C, инертной и к продуктам гидролиза гриньяровых реагентов и к действию самих реагентов.

Следует отметить, что, как показали отдельные опыты, кипячение с 5- и 10%-ной водной KOH не разрывает связи Si — C в триэтилметаллилсилане. Таким образом, упоминавшийся выше распад этого соединения с образованием изобутилена обусловлен не щелочным действием продуктов гидролиза. Очевидно, из гриньярова реагента и алкенилсилана возникает какой-то комплекс, разлагающийся водой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металлилхлорсиланы. Через стеклянную трубку (*l* 600 мм, *d* 40 мм), заполненную кусочками сплава Si / Cu (Si 80%, Cu 20%) и помещенную в трубчатую электропечь, при температуре 330 ± 10° пропускался хлористый металлил со скоростью 30 г в час. Продукты реакции конденсировались в водяном холодильнике. На 906 г (10 мол.) хлористого металлила получено 726 г конденсата, разгонка которого на колонке высотой в 1100 мм, заполненной стеклянными кольцами диаметром в 3 мм, дала следующие фракции:

Фр. I, т. кип.	30—100°;	114 г;	15,7%
Фр. II, т. кип.	100—115°;	8 г;	1,1%
Фр. III, т. кип.	115—122°;	95 г;	13,2%
Фр. IV, т. кип.	122—135°;	23 г;	3,1%
Фр. V, т. кип.	135—140°;	166 г;	22,8%
Фр. VI, т. кип.	140—207°;	34 г;	4,7%
Фр. VII, т. кип.	207—213°;	32 г;	4,4%
Остаток		137 г;	18,9%

Повторной разгонкой из фракций III, V и VII выделены соответственно: дихлорметаллилсилан, трихлорметаллилсилан и дихлордиметаллилсилан (свойства см. в таблице), а также небольшие количества: диметаллила (т. кип. 113—114°; n_D^{20} 1,4314) из фракции III и диизокротила (т. кип. 133,5°; n_D^{20} 1,4738) из фракции V. Общий выход металлилхлорсиланов таким образом составлял 40%, т. е. был ниже выхода аллилхлорсиланов по Херд [3], достигавшего 60%.

Метилирование $Cl_3SiCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$. В 700 мл эфира помещалось 40 г (1,64 мол.) Mg и пропускался ток CH_3Cl до полного исчезновения металла. К полученному Mg-органическому соединению приливался в течение часа трихлорметаллилсилан в количестве 72 г (0,38 мол.). Содер-

жимое колбы кипятилось 5 час. и затем разлагалось водой. Разгонка просушенного эфирного раствора дала 12,2 г (выход 39,5%) гексаметилдисилоксана (т. кип. 97—101°; n_D^{20} 1,3778; d_4^{20} 0,7623). Литературные данные [7]: т. кип. 99—100°; n_D^{20} 1,3771; d_4^{20} 0,7638 и 1,5 г (выход 3%) триметилметаллилсилана, т. кип. 110,5—112°; n_D^{20} 1,4195; d_4^{20} 0,7436. В случае использования иодистого метила удалось выделить только гексаметилдисилоксан.

Метилирование $Cl_2HSiCH_2-C(CH_3)=CH_2$. Все последующие реакции метилирования различных металлилхлорсиланов хлористым или иодистым метилом проводились в одинаковых условиях с избытком CH_3MgX. Из 29 г (0,186 мол.) дихлорметаллилсилана и CH_3MgCl, приготовленного из 18,24 г (0,75 мол.) магния, было получено 8,5 г диметилметаллилсилана с т. кип. 91—95°; выход 40% (свойства см. в таблице). Силоксан в этом синтезе не был найден.

Получение $Cl(CH_3)_2SiCH_2-C(CH_3)=CH_2$. К 24,32 г (1 мол.) Mg в 1,2 л эфира в течение 6 час. приливалась смесь, состоящая из 64,5 г (0,5 мол.) диметилдихлорсилана и 68 г (0,75 мол.) хлористого металлила. После окончания приливания смеси содержимое колбы кипятилось в течение 4 час. Разгонкой эфирного раствора, отфильтрованного от осадка, было выделено 33,4 г диметилметаллилхлорсилана с т. кип. 130—134° (выход 44,9%) и 7,6 г диметилдиметаллилсилана с т. кип. 176—179°; n_D^{20} 1,4556 (выход 9%). Свойства диметилметаллилхлорсилана приведены в таблице.

Метилирование $Cl(CH_3)_2SiCH_2-C(CH_3)=CH_2$. Из CH_3MgCl, приготовленного из 8,08 г (0,33 мол.) Mg и 25 г (0,17 мол.) диметилметаллилхлорсилана было получено 8,1 г триметилметаллилсилана с т. кип. 111—112° (выход 40%) (свойства приведены в таблице). Гексаметилдисилоксан при этом получался в незначительном количестве (5%). При использовании CH_3MgJ получался только гексаметилдисилоксан (т. кип. 97—100°; n_D^{20} 1,3779; d_4^{20} 0,7633; выход 55%)

Найдено %: C 45,63; H 11,17
Вычислено %: C 44,4 ; H 11,17

Этилирование $Cl(CH_3)_2SiCH_2-C(CH_3)=CH_2$. Из C_2H_5MgJ, полученного из 7,2 г (0,3 мол.) Mg и 22,3 г (0,15 мол.) диметилметаллилхлорсилана, было получено 4,6 г (выход 32%) продукта, выкипающего в пределах 149—151° (n_D^{20} 1,4008; d_4^{20} 0,7972; найдено *MR* 57,99; вычислено *MR* 57,94). Литературные данные [8]: для $C_2H_5(CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2C_2H_5$ т. кип. 148° (751); n_D^{20} 1,4014; d_4^{20} 0,7995. Кремнеуглеводорода при этом получено не было.

Хлорирование $Cl_3SiCH_2-C(CH_3)=CH_2$. Хлорирование 83 г трихлорметаллилсилана проводилось в приборе, описанном Пономаренко и Мироновым [9] в ультрафиолетовом свете, и продолжалось 8 час. 15 мин. до температуры кипения жидкости в колбе 176°. Разгонкой реакционной смеси было выделено 10 мл $SiCl_4$ (т. кип. 58—60°), 8 мл хлористого металлила т. кип. 70—72°; n_D^{20} 1,4280), 31,5 г непрохлорированного трихлорметал-

Таблица

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Анализ в %
$Cl_2HSiCH_2-C(CH_3)=CH_2$	119,5 (743)	1,4469	1,0673	38,81	38,59	Найдено: H 5,29; 5,23; C 31,29; 31,17; Cl 44,95; 44,80; Si 17,68; 17,80 Вычислено: H 5,19; C 30,97; Cl 45,72; Si 18,09
$Cl_3SiCH_2-C(CH_3)=CH_2$	139 (743)	1,4533	1,1990	42,75	42,59	Найдено: H 4,07; 4,27; C 26,30; 26,36; Cl 56,86; 57,00 Вычислено: H 3,72; C 26,16; Cl 56,14
$Cl_2Si(CH_2-C(CH_3)=CH_2)_2$	210—211 (755)	1,4805	1,0566	56,28	56,36	
$Cl_3SiCH_2-C(CH_2Cl)=CH_2$	188—189 (746)	1,4846	1,3473	47,59	47,43	Найдено: H 2,58; 2,78; C 21,44; 21,12; Cl 62,97; 62,95; Si 12,36; 12,43 Вычислено: H 2,69; C 21,45; Cl 63,31; Si 12,53
$(CH_3)_2HSiCH_2-C(CH_3)=CH_2$	94,5—95 (749)	1,4190	0,7318	39,42	39,33	Найдено: H 12,55; 12,50; C 62,96; 63,17; Si 24,58; 24,74 Вычислено: H 12,36; C 63,08; Si 24,56
$(CH_3)_3SiCH_2-C(CH_3)=CH_2$	111—111,5 (758)	1,4193	0,7397	43,81	43,70	Найдено: H 12,46; 12,44; C 65,88; 65,73; Si 21,97; 21,67 Вычислено: H 12,57; C 65,54; Si 21,90
$(CH_3)_3SiCH_2-C(CH_2Cl)=CH_2$	162—163 (768)	1,4510	0,8996	48,75	48,54	Найдено: H 9,33; 9,15; C 51,52; 51,64; Cl 21,86; 21,81; Si 17,19; 17,14 Вычислено: H 9,29; C 51,67; Cl 21,79; Si 17,24
$Cl(CH_3)_2SiCH_2-C(CH_3)=CH_2$	133—134 (741)	1,4372	0,9068	43,00	43,33	

лилсилана и 19,1 г продукта, выкипающего в пределах 187,5—189,5°. Выход на вошедший в реакцию трихлорметаллилсилан 31,5%. Свойства продукта представлены в таблице.

Метилирование $Cl_3SiCH_2-\underset{CH_2Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2$. Указанное строение приписывается продукту на основании известного механизма аномального хлорирования изобутилена, а также хлорирования металлилхлорида [10], при котором был получен $ClCH_2-\underset{CH_2}{\underset{\|}{C}}-CH_2Cl$. Из CH_3MgCl, полученного из 10 г (0,41 мол.) Mg и 18 г (0,08 мол.) $Cl_3SiCH_2-\underset{CH_2Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2$, синтезировано 7,75 г триметил-γ-хлорметаллилсилана с т. кип. 160—164° (выход 59,5%); свойства приведены в таблице.

Строение $(CH_3)_3SiCH_2-\underset{CH_2Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2$ (I) было подтверждено также проведенным Егоровым изучением его спектра комбинационного рассеяния света. Наличие в последнем линий: 1415, 1631, 3087 $см^{-1}$ указывает на концевое положение связи $C=C$ [11, 12]. Следовательно, выбор может быть лишь между формулами (I) и $(CH_3)_3SiCHCl-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$ (II). Этот выбор позволяет сделать сравнение со спектром $(CH_3)_3SiCH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$ (III). В этом последнем соединении присутствуют частоты 1396 и 1415 $см^{-1}$ при положении связи $C=C$ 1638 $см^{-1}$. В исследуемом же монохлориде отсутствуют частоты в области 1380—1345 $см^{-1}$ и снижена частота связи $C=C$ до 1631 $см^{-1}$. Так как частоты 1380—1395 $см^{-1}$ относятся к группе CH_3^- у связи $C=C$, то следует отдать предпочтение форме (I), в которой нет такой группы и которая объясняет снижение частоты связи $C=C$ воздействием атома хлора.

Взаимодействие $(CH_3)_3SiCH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$; $(C_2H_5)_3SiCH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$ **и** $(C_2H_5)_3SiCH_2-$ $-CH=CH_2$ **с** CH_3MgJ. 7,45 г триметилметаллилсилана, 22 г триэтилметаллилсилана и 12 г триэтилаллилсилана были прилиты к эфирным растворам CH_3MgJ, полученным соответственно из 3, 12 и 6 г магния. При этом не наблюдалось видимых признаков реакции. Эфир из каждой колбы отгонялся, а остаток нагревался в течение 7—8 час. при температуре 70—85°. При этом, в случае $(C_2H_5)_3SiCH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$, внутреннее пространство прибора соединялось с атмосферой через ловушку, помещенную в смесь сухого льда и ацетона. Ловушка оставалась пустой в течение всего времени нагревания. После охлаждения в колбу приливался отогнанный эфир и ее содержимое разлагалось водой. В первом случае из эфирного слоя удалось выделить 2 г гексаметилдисилоксана (т. кип. 102—104°; n_D^{20} 1,3817; d_4^{20} 0,7628; выход 42%), во втором 11,3 г гексаэтилдисилоксана (т. кип. 232—233°; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,8484; выход 70%). Жидкость, которая собиралась в ловушке во время разложения реакционной смеси, жадно поглощала бром, и образовавшийся дибромид имел следующие свойства: т. кип. 152°; n_D^{20} 1,5088; d_4^{20} 1,7670; выход 11%; эти свойства отвечают 1,2-дибром-2-метилпропану. Триэтилаллилсилан вернулся из реакции неизмененным.

ВЫВОДЫ

1. Впервые осуществлен прямой синтез металлилхлорсиланов, образующихся с общим выходом в 40%, причем на трихлорметаллилсилан приходится более половины продуктов реакции.

2. Показано, что связь Si — C в триалкилметаллилсиланах менее прочна по отношению к гриньяровым реагентам, нежели в аллилсиланах.

3. Впервые осуществлено аномальное хлорирование по Львову — Тищенко металлилтрихлорсилана и показано, что введение в радикал металлил атома хлора делает связь Si — C более прочной и не способной расщепляться под действием гриньяровых реагентов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, ДАН **80**, 761 (1951).
2. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 1128.
3. D. Hurd, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1813 (1945).
4. С. И. Садых-Заде и А. Д. Петров, ДАН **96**, 765 (1954).
5. Англ. пат. 624361; С. А. **44**, 2287 (1950).
6. А. Д. Петров и Л. Л. Щуковская, ЖОХ **25**, 1128 (1955).
7. B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. DiGiorgio, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **70**, 432 (1948).
8. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин, И. А Шихиев и В. М. Власов, ЖОХ **25**, 185 (1955).
9. В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, ДАН **94**, 485(1954).
10. J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3344 (1953).
11. П. Ф. Груздев, ЖФХ **28**, № 3, 507 (1954).
12. Ю. П. Егоров и П. А. Бажулин, ДАН **88**, 647 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

А. А. ЧУКСАНОВА, Л. Л. СЕРГЕЕВА и Н. Н. ШОРЫГИНА

О ДЕЙСТВИИ РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА ИЗОЛИРОВАННЫЕ ЛИГНИНЫ

Первые работы о воздействии разбавленной азотной кислоты на лигнин связаны с вопросом делигнификации растительного сырья. Нитрование изолированного лигнина разбавленной азотной кислотой мало изучено. Есть указание применительно к солянокислотному лигнину, что окисление его разбавленной азотной кислотой при нагревании связано с потерей метоксильных групп и увеличением кислотных групп [1]. Одновременно получается щавелевая кислота. Хачихама и Ониши [2] при обработке изолированного из сахарного тростника лигнина 5%-ной HNO_3 при 100° получили нитропродукт с содержанием азота 3—4%.

Известно, что нагревание растительного сырья с разбавленной азотной кислотой приводит не только к нитрованию лигнина, но и к частичному расщеплению его молекулы. В небольшом количестве образуются нитромономеры. Так, японские химики Хачихама и Ониши [2], подвергая сахарный тростник воздействию разбавленной азотной кислоты в качестве примеси к нитролигнину, получили следующие компоненты: 3-нитро-4-оксибензальдегид, 3-нитро-4-оксибензойную кислоту и 3,-5-динитро-4-оксибензальдегид. К. Шинра и Д. Шинра [3] выделили 3-нитро-4-оксибензальдегид из варочной жидкости при азотнокислой варке Graminaceae.

Нам казалось интересным изучить нитрование изолированного лигнина разбавленной азотной кислотой при температуре кипения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов были использованы образцы солянокислотного и гидролизного лигнина. Солянокислотный лигнин был выделен из сосновых опилок при помощи сверхконцентрированной соляной кислоты удельного веса 1,21 по методу Вильштеттера. Гидролизный лигнин Ленинградского гидролизного завода был измельчен на шаровой мельнице, экстрагирован горячей водой и затем дважды экстрагирован дихлорэтаном и высушен на воздухе, затем над P_2O_5. Состав солянокислотного лигнина: C 60,30%; H 6,25%; OCH_3 15,50%. Состав гидролизного лигнина: C 62,78%; H 5,79%; OCH_3 10,00%. Нитрование осуществлялось 3, 5 и 7%-ной азотной кислотой при кипении.

Навеска по 10 г размешивалась с 400 мл азотной кислоты (3%-ной), и при размешивании реакционная масса нагревалась до кипения. После закипания массу нагревали еще от 15 до 180 мин. Первые опыты не дали положительных результатов. Лигнин оставался неизмененным. В последующих опытах наблюдалось, что при выключении перемешивания во время нагревания реакционной массы в ней быстро возникали окислы азота и затем вся масса вспенивалась. Через 20—30 мин. вспенивание прекращалось. Следует отметить, что образование окислов азота при нагревании не зависело от температуры нагревания, но чаще всего оно появлялось при 70—80°. Многократно наблюдалось, что прибавление азотистокислого

натрия ускоряло наступление реакции, а в присутствии азотнокислого аммония нитрования лигнина разбавленной азотной кислотой не происходило.

Таким образом были получены нитролигнины в виде порошков светложелтого цвета, которые легко отфильтровывались и промывались водой. Фильтраты, окрашенные в светлокоричневый цвет, в основном содержали щавелевую кислоту. Состав нитролигнина, полученного из солянокислотного лигнина: C 54,14%; H 4,75%. Состав нитролигнина, полученного из гидролизного лигнина: C 49,67%; H 4,28%.

Все образцы анализировались на содержание азота, метоксильных и карбоксильных групп. Метоксильные группы определялись по методу Бюна. Карбоксильные группы определялись по методу Пурвес [4]. Полученные данные помещены в таблице.

Таблица

№ опыта	Нитрующий агент *	Температура реакции в °C	Выдержка после закипания в мин.	Выход нитролигнина в % от исходного	Содержание азота в %	Содержание OCH_3-групп в % **	Содержание COOH-групп в % ***	Примечание
				Лигнин солянокислотный				
1	HNO_3 3%-ная	98	15	99,90	1,89	—	3,07	Наблюдалось выделение окислов азота
2	То же	96—99	30	99,20	2,02	10,90	2,77	То же
3	»	98—99	60	92,90	1,98	10,70	3,67	»
4	»	96–100	180	89,60	2,27	10,00	4,51	»
				Лигнин гидролизный				
1	HNO_3 3-%ная	99,5	15	80,20	2,86	4,00	4,88	»
2	HNO_3 3%-ная с добавкой $NaNO_2$	98	15	70,27	3,05	5,70	4,84	»
3	HNO_3 7%-ная	96	15	80,80	2,55	3,50	4,49	»
4	То же	96	15	80,80	2,50	—	4,47	»
5	HNO_3 5%-ная	98	15	82,56	2,32	—	4,33	»
6	HNO_3 3%-ная	100	30	92,30	0,32	10,00	1,38	Окислы азота не выделялись

* Модуль 1:40 (для 3%-ной HNO_3); модуль 1:20 (для 7%-ной HNO_3).

** Содержание OCH_3-групп в солянокислотном лигнине 15,5%; в гидролизном 10,00%.

*** Содержание COOH-групп в солянокислотном лигнине 0,68%; в гидролизном лигнине 0,66%.

Как видно из данных таблицы, в опытах, где не наблюдалось выделения окислов азота, нитрование не имело места и лигнины оставались почти неизменными. Во всех опытах, где возникали окислы азота, проходило нитрование лигнина. Содержание азота в нитролигнинах составляло от 2 до 3%. Нитрование лигнина сопровождалось частичной потерей метоксильных групп — для солянокислотного лигнина от 24 до 30%; для гидролизного лигнина — от 38 до 62%.

Во всех опытах, где возникали окислы азота, наблюдалось окисление нитролигнина с образованием карбоксильных групп. Возможно, что ко-

личество образующихся карбоксильных групп было значительно больше, но условия реакции способствовали декарбоксилированию.

Из полученных нитролигнинов нам удалось выделить 3,5-динитрогваякол в количестве 0,82% следующим способом. 100 г сухого нитролигнина, полученного в вышеуказанных условиях и содержащего 2—3% азота, экстрагировались эфиром (на холоду). Эфирный экстракт был высушен и эфир отогнан. Сухой остаток представлял кристаллическую массу светлокоричневого цвета; вес — 1,80 г. После перекристаллизации из этилового спирта получен кристаллический 3,5-динитрогваякол с т. пл. 122,5°. Смешанная проба с синтезированным 3,5-динитрогваяколом плавилась при 122,5°

Найдено %: N 12,74
$C_7H_6O_6N_2$. Вычислено %: N 13,08

ВЫВОДЫ

1. Изучалось нитрование гидролизного лигнина разбавленной азотной кислотой: 3, 5 и 7%-ной при температуре кипения.

2. Показано, что нитрующим агентом в этих условиях являются окислы азота. Содержание азота в нитролигнинах, полученных в этих условиях, не превышает 3,0%.

3. При нитровании лигнина разбавленной азотной кислотой при температуре кипения уменьшается содержание метоксильных групп и увеличивается содержание карбоксильных групп.

4. При нитровании солянокислотного и гидролизного лигнинов из продуктов реакции выделены 3,5-динитрогваякол с выходом в 0,82% и щавелевая кислота.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Солечник, Лесохим. пром. **10**, 21 (1936).
2. V. Hachihama, M. Onishi, J. Soc. Chem. Ind. **38**, 690 (1935), **39**, 362 (1936).
3. K. Shinra, J. Shinra, J. Soc. Chem. Ind. **47**, 168.
4. B. Meesook, C. Purves, Pap. Tr. I, **123**, 223 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Н. НЕСМЕЯНОВ и И. И. КРИЦКАЯ

О КОНДЕНСАЦИИ ФЕРРОЦЕНА С АЛЬДЕГИДАМИ

Появление в печати работы Вейнмайера [1] по конденсации ферроцена с альдегидами побудило нас опубликовать наши результаты в той же области, вошедшие в доклад А. Н. Несмеянова на XIV международном конгрессе по чистой и прикладной химии в июле 1955 г., но не представляющие законченного исследования.

Ароматические свойства ферроцена, проявляющиеся в реакциях сульфирования [1], арилирования диазосоединениями [2], ацилирования ангидридами, галоидангидридами и силикоангидридами кислот, металлирования и меркурирования [3], проявляются также и в конденсации с альдегидами. Мы нашли, что ферроцен способен вступать во взаимодействие с водным раствором формальдегида, а также и с бензальдегидом в присутствии концентрированной серной кислоты. Реакция протекает легко и быстро при температуре 65—75°, давая 65—75% теоретически возможного количества продуктов конденсации. Получающиеся соединения содержат два ферроценовых ядра и имеют состав бис-ферроцениленметана и бис-ферроцениленфенилметана —$(C_5H_4)_2$ $Fe(CHR)_2$ $Fe(C_5H_4)_2$, где R=H или C_6H_5. При реакции ферроцена с бензальдегидом получается также вещество $(C_5H_4)_2$ Fe $[CH(C_6H_5)]$ $[CH\ (OH)\ (C_6H_5)]$ Fe $(C_5H_4)(C_5H_5)$. Продукты реакции с бензальдегидом отличаются друг от друга температурами плавления и растворимостью в ацетоне, благодаря чему их и удалось разделить. Все продукты реакций получаются в окисленной форме производных ферриципий-катиона и выделяются в кристаллическом состоянии при восстановлении хлористым оловом.

Вейнмайер использовал для цели той же конденсации безводную плавиковую кислоту, что гораздо менее удобно. Кроме того, при реакции с бензальдегидом им получено одно вещество, для которого даны две сильно отличающиеся температуры плавления. Согласно нашим данным они соответствуют двум разным веществам.

Все полученные вещества легко кристаллизуются из диоксана, бензола, труднее — из ацетона, имеют оранжевую окраску и окисляются при продолжительном стоянии на воздухе. Работа с полученными соединениями будет продолжена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис-ферроцениленметан. К смеси 7,2 г ферроцена (0,04 мол.) и 1,2 г формальдегида (4,2 г 40%-ного водного раствора, 0,04 мол.), охлажденной до —15°, быстро при перемешивании прибавлено 50 мл 96%-ной серной кислоты, также охлажденной до —15°. Перемешивание при охлаждении продолжено 15 мин., затем 30 мин. при комнатной температуре и, наконец, 1 час 15 мин. при 65—75°. Раствор, вначале имеющий красновато-коричневый цвет, постепенно становился зеленым. Охлажденная до комнатной температуры реакционная смесь вылита в 250 мл воды, выпавший черный осадок отфильтрован; он содержит следы исходного ферроцена и, вероятно, продукты глубокого окисления молекулы. К фильтрату добавлено 30—40 мл концентрированной соляной кислоты и небольшими порциями порошок хлористого олова. После прибавления уже первых порций хлористого олова начал выпадать осадок, который к концу восстановления имел чистый желтый цвет. Прибавление восстановителя продолжалось до тех пор, пока не исчезала зеленая окраска раствора, после чего оставлялось при комнатной температуре на 2 часа. Осадок отфильтрован, промыт подкисленной HCl водой, затем тщательно чистой водой и высушен. Осадок растворим в бензоле, хлороформе, диоксане, хуже—в ацетоне и спирте; может быть очищен встряхиванием бензольного раствора с Al_2O_3 и перекристаллизацией из диоксана. Температура плавления 191° в запаянном капилляре. Выход 65—75% от теорет. Молекулярный вес (криоскопически в бензоле) 377, вычисленный для бис-ферроцениленметана 395.

Найдено %: C 66,45; 66,62; H 5,57; 5,68; Fe 27,13; 27,02
$C_{22}H_{20}Fe$. Вычислено %: C 66,71; H 5,09; Fe 28,20

Вещество окисляется на воздухе.

Бис-ферроцениленфенилметан. Может быть получен и выделен в тех же условиях. 14,4 г (0,08 мол.) ферроцена и 4,24 г бензальдегида (0,08 мол.) смешаны при охлаждении и затем нагреты до 65—70° в течение 1,5 час. Осадок после восстановления, промытый и высушенный, нагревался со свежими порциями ацетона до тех пор, пока раствор почти не переставал окрашиваться. В ацетоновом растворе находится бис-ферроцениленфенилметан вместе со следами ферроцена; очищен встряхиванием ацетонового раствора с Al_2O_3 и перекристаллизацией из диоксана или ацетона. Температура плавления бис-ферроцениленфенилметана 218—220° (запаянный капилляр). Общий выход продуктов конденсаций 12,4—16,2 г (60—75% от теорет.). Бис-ферроцениленфенилметана содержится в смеси до 50%.

Найдено %:	C 74,14; 73,91;	H 5,71; 5,91;	Fe 20,05; 19,80
$C_{34}H_{28}Fe_2$. Вычислено %:	C 74,47;	H 5,14;	Fe 20,37

Часть осадка, не растворившаяся в ацетоне, кристаллизуется из диоксана или бензола (раствор предварительно встряхивается с Al_2O_3, которая адсорбирует продукты окислений). Температура плавления 268—270° (запаянный капилляр); осадок представляет собой, вероятно, промежуточное соединение с одной гидроксильной группой.

Найдено %:	C 72,50; 72,46;	H 5,70; 5,82;	Fe 19,82; 19,80
$C_{34}H_{30}Fe_2O$. Вычислено %:	C 72,11;	H 5,34;	Fe 19,72

При длительном стоянии на воздухе все три вещества темнеют и содержат примесь, адсорбируемую окисью алюминия,— окисляются.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция ферроцена с альдегидами жирного и ароматического ряда.
2. Показано, что в присутствии концентрированной серной кислоты ферроцен реагирует с формальдегидом и бензальдегидом с образованием бис-ферроцениленметана и бис-ферроцениленфенилметана соответственно. При реакции с бензальдегидом получено также соединение состава $(C_5H_4)_2Fe[CH(C_6H_5)][CH(OH)(C_6H)]Fe(C_5H_4)(C_5H_5)$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
12.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Weinmayr, J. Am. Chem. Soc. **77**, № 11, 3009 (1955).
2. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и Р. В. Головня, ДАН **99**, 539 (1955); А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня и Л. С. Шиловцева, ДАН **102**, 535 (1955).
3. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня и О. А. Несмеянова, ДАН **97**, 459 (1954).

А. Н. ШИДЛОВСКАЯ, Я. К. СЫРКИН и Н. К. КОЧЕТКОВ

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ АЛКИЛ-β-ДИАЛКИЛАМИНОВИНИЛКЕТОНОВ

Мы измерили дипольные моменты ряда представителей класса энаминосоединений $RCOCH{=}CHNR_2'$, синтезированных Кочетковым [1]. Полярность этих соединений может служить критерием сопряжения карбонильной связи с неподеленной парой электронов азота через двойную связь. Смещение электронов может быть изображено структурной или стрелочной схемой

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-\ddot{N}\langle^{R'}_{R'}$$

Благодаря увеличению отрицательного заряда на кислороде, уменьшению двоесвязности C=C-связи и усилению положительного заряда на азоте должен появиться значительный дипольный момент. Интересно сопоставить данные, полученные физическим методом, с химическим поведением этих веществ.

Диэлектрические постоянные определялись гетеродинным методом в бензольных растворах при 25°. Рефракции R_D измерены Кочетковым. Интересно указать, что

при этом были обнаружены отклонения от аддитивности в пределах 4—5 см³. Значения полных поляризаций P_∞, рефракций R_D и дипольных моментов μ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Формула вещества	P_∞	R_D	$\mu \cdot 10^{18}$
Метил-β-диэтиламиновинилкетон $CH_3COCH{=}CHN(C_2H_5)_2$ (I)	715,40	47,26	5,67
Метил-β-N-пиперидилвинилкетон $CH_3COCH{=}CHN\langle(CH_2CH_2)_2\rangle CH_2$ (цикл: CH_2—CH_2 / CH_2 / CH_2—CH_2) (II)	619,09	49,97	5,23
Метил-β-диметиламиновинилкетон $CH_3COCH{=}CHN(CH_3)_2$ (III)	570,74	37,38	5,06
Пропил-β-диметиламиновинилкетон $CH_3CH_2CH_2COCH{=}CHN(CH_3)_2$ (IV)	532,10	47,18	4,83
Изобутил-β-диметиламиновинилкетон $(CH_3)_2CHCH_2COCH{=}CHN(CH_3)_2$ (V)	528,80	51,62	4,79

Таблица 2

Формула вещества	f	ε	d	α	
$CH_3COCH{=}CHN(CH_3)_2$	0,008474	2,5809	0,87572	16,081	0,159
	0,009921	2,6338	0,87582		
	0,010650	2,6579	0,87600		
	0,012918	2,7418	0,87636		
$CH_3CH_2CH_2COCH{=}CHN(CH_3)_2$	0,008704	2,562	0,87570	14,631	0,152
	0,008943	2,567	0,87573		
	0,010180	2,608	0,87584		
	0,010308	2,614	0,87584		
$(CH_3)_2CHCH_2COCH{=}CHN(CH_3)_2$	0,006757	2,4892	0,87522	14,358	0,113
	0,007612	2,5181	—		
	0,00770	2,5180	0,87523		
$CH_3COCH{=}CHN(C_2H_5)_2$	0,007139		0,87547	20,135	0,164
	0,010039	2,7303	0,87595		
	0,010244	2,7385	0,87605		
$CH_3COCH{=}CHN\langle(CH_2CH_2)_2\rangle CH_2$ (цикл: CH_2—CH_2 / CH_2 / CH_2—CH_2)	0,007944	2,5781	0,87662	17,242	0,309
	0,009388	2,6420	0,87709		
	0,011287	2,7111	0,87755		

В табл. 2 приведены измеренные значения молярных долей — f, диэлектрических констант — ε, удельных весов — d и коэффициенты α и β по уравнению Гедестранда.

Сопряжение карбонильной группы с двойной связью C=C почти не влияет на величину момента, как это видно на примере окиси мезитила, момент которого равен 2 8D, т. е. примерно такой же, как и момент ацетона. Три связи N—C дают суммарный момент не больше 0,9 D. Недавно появились указания на то, что молекула мочевины плоская [2], т. е. связи C—N и N—H расположены, как при sp^2-гибридизации за счет

сильного внутриионизованного состояния. Возможно, что это имеет место и в нашем случае. Если так, то три связи расположены под углами 120° и их моменты взаимно компенсируются. Во всяком случае сверх момента карбонильной связи энамины обладают значительной дополнительной полярностью за счет сопряжения с азотом. Это согласуется с химическим поведением энаминов. Они не способны к диеновому синтезу, повидимому, из-за пониженной двоесвязности C=C-группы. Кроме того, гриньяровская реакция не идет по карбонильной группе. Данные по дипольным моментам не позволяют однозначно решить вопрос о цис- или транс-структуре из-за неприменимости расчета по векторной сумме отдельных связей в этом случае.

Разница между моментами веществ (III) и (IV) указывает на небольшое влияние алкильного остатка при карбонильной группе. Из практического равенства моментов (IV) и (V) видно, что дальнейшее усложнение алкильной группы уже не сказывается на величине момента. Моменты веществ (I), (II) и (III) несколько отличаются друг от друга. Повидимому, группы, связанные с азотом, сильнее влияют на момент, чем группы, связанные с карбонилом. Укажем, наконец, что данные по дипольным моментам согласуются с результатами исследования спектров поглощения этих соединений [3].

ВЫВОДЫ

Измерены дипольные моменты пяти энаминосоединений. Все вещества оказались значительно полярными. Повышенная полярность этих соединений согласуется с их химическим поведением.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Кочетков, Изв. АН ССР, ОХН **1953**, 991; **1954**, 47.
2. D. H. Whiffen, Nature **176**, 18 (1955).
3. K. Bowden, E. Braude, J. Jones, B. Weedon, J. Chem. Soc. **1946**, 45.

А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ, В. М. ВДОВИН и С. И. САДЫХ-ЗАДЕ

ЦИАНЭТИЛИРОВАНИЕ КРЕМНЕХЛОРОФОРМА

В предыдущих работах [1, 2] было показано, что кремнеорганические спирты, амины и меркаптаны легко присоединяются к акрилнитрилу, если функциональные группы находятся в α- или γ-положениях к атому Si. Что же касается кремнеорганических соединений с этими же функциональными группами, но стоящими у атома кремния, то соединения этого рода цианэтилируются с большим трудом. В настоящем исследовании удалось, в присутствии никеля Ренея, осуществить присоединение Cl_3SiH к акрилнитрилу

$$HSiCl_3 + CH_2 = CHCN \xrightarrow[\text{Ni Ренея}]{} Cl_3SiCH_2CH_2CN.$$

Эта реакция является первым примером **цианэтилирования** по связи Si—H. Выход β-(трихлорсилил)пропионитрила — 12,2%, лишь немного ниже выхода этого соединения в условиях прямого синтеза [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $Cl_3SiCH_2CH_2CN$. Свежеперегнанные кремнехлороформ (80 г) и акрилонитрил (35 г), смешанные с никелем Ренея (5 г), были помещены в автоклав, нагревавшийся затем в течение 4 час. до 160—170°. Максимальное давление во время реакции не поднималось выше 20 атм. По охлаждении автоклава продукт реакции был отфильтрован от катализатора и твердого полимера. Трехкратной фракционировкой была выделена в количестве 14 г фракция с т. кип. 79—82° (10 мм); при стоянии она за-

стыла в кристаллический продукт с т. пл. 32—33°. Литературные данные [3]: т. кип. 84—86° (10 мм); т. пл. 33—34°

Найдено %: Si 14,67; 15,05
$C_3H_4Cl_3SiN$. Вычислено %: Si 14,85

Синтез $(CH_3)_3SiCH_2CH_2COCH_3$. 9 г $Cl_3SiCH_2CH_2CN$, растворенного в 50 мл абсолютного эфира в течение 15 мин., были добавлены к гриньярову реагенту, полученному из 38 г CH_3J. После обычной обработки был выделен кетон со следующими свойствами: т. кип. 82—85° (65 мм); d_4^{20} 0,8339; n_D^{20} 1,4231. Этот же кетон, полученный ранее Петровым, Садых-Заде и Вдовиным [3] из $Cl_3SiCH_2CH_2CN$, синтезированного прямым методом, имел следующие свойства: т. кип. 81,5—83° (64 мм); d_4^{20} 0,8325; n_D^{20} 1,4235. Соммер и Нельсон [4] указывают для этого кетона аналогичные свойства: т. кип. 84° (65 мм); d_4^{20} 0,8330; n_D^{20} 1,4228.

Реакция цианэтилирования в приведенных выше условиях прошла также и при замене кремнехлороформа $HSi(CH_3)Cl_2$, однако выделить фракционировкой чистый $Cl_2(CH_3)SiCH_2CH_2CN$ не удалось. Не удалось выделить эти же соединения и при замене никеля Ренея другими катализаторами (палладий на мелу и платина на угле).

ВЫВОДЫ

Показана возможность синтеза β-(трихлорсилил)пропионитрила путем присоединения трихлорсилана к акрилонитрилу в присутствии никеля Ренея.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, ДАН **100**, № 1, 81 (1955).
2. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и В. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, № 4, 376.
3. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде и В. М. Вдовин, ДАН **100**, № 4, 711 (1955).
4. L. H. Sommer, S. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 72, 1935 (1950).

М. Г. ГОНИКБЕРГ, В. В. КИСЕЛЕВА и Я. Л. ГОЛЬДФАРБ

ДЕСТРУКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ α-МЕТИЛТИОФЕНА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Ранее одним из нас с Никитенковым [1] было исследовано деструктивное гидрирование толуола в отсутствие катализаторов при 455—490° под высоким давлением водорода (до 1350 атм.). Этот процесс приводит к образованию бензола и метана, а также весьма небольшого количества высококипящих продуктов, среди которых были выделены и идентифицированы дифенил и дитолил. Гомогенность протекающей реакции была доказана как в цитированной работе [1], так и в более раннем исследовании Немцова и Левина [2]. При наивысших из примененных давлений (1100 и 1350 атм.) в продуктах реакции был также обнаружен в небольшом количестве метилциклогексан, происхождение которого, повидимому, связано с каталитическим действием стенок автоклава (нержавеющая сталь).

Представлялось интересным сопоставить поведение толуола в условиях деструктивного гидрирования в отсутствие катализаторов с поведением α-метилтиофена. Молдавский совместно с Прокопчуком [3] и Кумари [4] исследовали деструктивное гидрирование тиофена в автоклаве без катализатора при 230—450° и начальных давлениях водорода до 80 атм. Авторы качественно установили наличие в продуктах реакции, помимо сероводорода, также тетрагидротиофена и высказали предположение о возможном каталитическом действии стенок автоклава. Ранее Фрике и Шпилькер [5] исследовали некаталитическое гидрирование тионафтена при 425—438° и рабочих давлениях 110—160 атм. Они выделили и идентифицировали в продуктах реакции бензол, толуол, этилбензол, *о*-этилтиофен, 2,3-дигидротионафтен и антрацен. Данные о деструктивном некаталитическом гидрировании алкилтиофенов в литературе отсутствуют.

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о существенных различиях в протекании процесса деструктивного гидрирования α-метилтиофена и толуола при высоких давлениях водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применявшийся в наших опытах α-метилтиофен характеризовался следующими константами: т. кип. 111,5°; n_D^{20} 1,5203. Литературные данные [6]: т. кип. 112,5°; n_D^{20} 1,5203. Опыты проводились в автоклаве из нержавеющей стали емкостью (вместе с манометром) ~100 мл по методике, описанной ранее [1]. Начальное давление водорода составляло 500 атм. Ниже приведены результаты двух опытов при 400°.

Опыт 1. Загружено в автоклав 20,00 г α-метилтиофена. Продолжительность опыта при рабочей температуре — 4 часа. Рабочее давление 1070—850 атм. Остаточное давление — 370 атм. При разгрузке автоклава газообразные продукты пропускались через 20%-ный раствор NaOH для поглощения сероводорода; количество образовавшегося сернистого натрия было определено иодометрически. В газе найдено 2,02 г серы, т. е. 31% от количества ее в исходном метилтиофене. В газообразных продуктах после удаления из них H_2S не удалось обнаружить сколько-нибудь значительного количества углеводородов.

Выгруженная бесцветная жидкость в количестве 13,60 г* с n_D^{20} 1,4962 была затем подвергнута хроматографическому разделению в колонке, наполненной силикагелем; при этом были отобраны следующие фракции:

Фр. I, 1,50 г; n_D^{20} 1,3793
Фр. II, 3,20 г; n_D^{20} 1,5058
Фр. III, 4,25 г; n_D^{20} 1,5113
Фр. IV, 2,60 г; n_D^{20} 1,4895

Фракция I, как было затем установлено, обязана своим низким коэффициентом преломления содержанию в ней н. пентана; во фракциях II и III при последующих разгонках не удалось обнаружить ни тиофена, ни тетрагидротиофена. Фракция IV была снова пропущена через силикагель, причем было выделено 1,46 г вещества с n_D^{20} 1,4872. Выделенная фракция затем дважды перегнана из колбы Вюрца и при 126—128° была отобрана фракция с n_D^{20} 1,4878, представляющая собой α-метилтетрагидротиофен. Литературные данные [7]: т. кип. 131,5° (756 мм), 132,5° (750 мм); n_D^{20} 1,4922; 1,4886

Найдено %: C 58,88; 58,62; H 9,92; 9,92; S 31,20; 31,16
$C_5H_{10}S$. Вычислено %: C 58,83; H 9,80; S 31,37

Опыт 2. Загружено в автоклав 51,7 г α-метилтиофена. Продолжительность опыта при рабочей температуре 3,5 часа. Рабочее давление 1000—650 атм. Остаточное давление — 210 атм. В газе найдено серы — 5,64 г, т. е. 33,5% от количества ее в исходном метилтиофене. Выгруженная из автоклава бесцветная жидкость в количестве 43,6 г разогнана на ректификационной колонке с стеклянной насадкой (эффективностью 17 теоретических тарелок). При этом выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 31—42°; 1,72 г; n_D^{20} 1,3638
Фр. II, т. кип. 42—79°; 1,24 г; n_D^{20} 1,4112
Фр. III, т. кип. 79—88°; 0,76 г; n_D^{20} 1,4890
Фр. IV, т. кип. 88—111°; 2,76 г; n_D^{20} 1,5062
Фр. V, т. кип. 111—112°; 15,12 г; n_D^{20} 1,5173
Фр. VI, т. кип. 112—114°; 6,74 г; n_D^{20} 1,5183
Фр. VII, т. кип. 114—125°; 1,06 г; n_D^{20} 1,5044
Фр. VIII, т. кип. 125—136°; 1,08 г; n_D^{20} 1,4945
Фр. IX, т. кип. 136—155°; 1,42 г; n_D^{20} 1,4919
Фр. X, т. кип. 155—170°; 1,87 г; n_D^{20} 1,4888
Остаток 7,50 г.

* Потери при выгрузке обычно составляли ~2 г; в описываемом опыте они были больше.

Фракции I, II, III, VII и VIII были затем подвергнуты хроматографированию. При этом из фракции I был выделен н. пентан (n_D^{20} 1,3580). Литературные данные [8]: n_D^{20} 1,3575.

Найдено %: С 83,16; Н 16,89
C_5H_{12}. Вычислено %: С 83,33; Н 16,67

Фракции V и VI в основной своей части представляли собой исходный α-метилтиофен, что было установлено при повторной их ректификации.

Наши попытки обнаружить и выделить тиофен (т. кип. 84,1°) из фракции III и тетрагидротиофен (т. кип. 121,2°) — из фракции VII не увенчались успехом. В этом опыте не удалось также выделить α-метилтетрагидротиофен из фракции VIII. Последнее обстоятельство, повидимому, обусловлено меньшим парциальным давлением водорода в опыте 2.

Остаток после ректификации продуктов реакции был подвергнут вакуумной разгонке. Выделенные при этом фракции охарактеризованы ниже:

Фр. XI, т. кип. 95—96° (20 мм); *M* 162; С 72,71%; 72,41%; Н 9,38%; 9,33%; S 17,81%; 17,89%
Фр. XII, т. кип. 116—117° (20 мм); *M* 169; С 73,40%; 73,58%; Н 8,73%; 8,61%; S 17,73%;
Фр. XIII, т. кип. 144—148° (20 мм); С 71,28%; 71,24%; Н 7,51%; 7,49%; S 21,43%.

Приведенные данные о составе высококипящих продуктов реакции и их молекулярных весах позволяют сделать вывод о наличии в них смеси соединений с одним атомом серы, возникших в результате присоединения к метилтиофену (возможно, частично гидрированному) или к радикалу, образовавшемуся при раскрытии кольца его, углеводородных радикалов с пятью атомами углерода. Действительно, соединения с эмпирическими формулами $C_{10}H_{16}S$ и $C_{10}H_{12}S$ должны содержать соответственно углерода 71,5 и 73,2%, водорода 9,5 и 7,3% и серы — 19,0 и 19,5% (молекулярные веса соответственно 168 и 164), что довольно близко к результатам анализа фракций XI—XIII.

ВЫВОДЫ

1. Полученные результаты свидетельствуют о весьма значительном различии процессов деструктивного гидрирования толуола и α-метилтиофена в изученных условиях. Нам не удалось обнаружить в продуктах реакции тиофена (или тетрагидротиофена), а также метана, и таким образом установить факт протекания реакции деалкилирования α-метилтиофена, в то время как деалкилирование составляет сущность деструктивного гидрирования толуола.
2. Деструктивное гидрирование α-метилтиофена протекает при более низких температурах, т. е. с большей скоростью, чем деструктивное гидрирование толуола.
3. Выделенные нами из продуктов деструктивного гидрирования α-метилтиофена н. пентан и α-метилтетрагидротиофен составляют лишь незначительную часть от прореагировавшего α-метилтиофена, который претерпевает превращения с образованием смеси продуктов в отличие от толуола, деструктивное гидрирование которого приводит к образованию практически только бензола и метана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Гоникберг и В. Е. Никитенков, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, № 5, 936.
2. М. С. Немцов, Усп. хим. 7, 1617 (1938).
3. Б. Л. Молдавский и Н. Прокопчук, ЖПХ 5, № 5, 619 (1932).
4. Б. Л. Молдавский и З. И. Кумари, ЖОХ 4 (64), 298, 307 (1934).
5. R. Fricke, G. Spilker, Ber. 58, 1589 (1925).
6. H. D. Hartough, Thiophene and its Derivatives, N. Y., 1952, стр. 72.
7. Там же, стр. 78.
8. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 2

ХРОНИКА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ В ПОЛЬСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

В столице Польской Народной Республики — Варшаве — с 15 по 19 ноября 1955 г. происходила электрохимическая конференция. По приглашению Академии наук Польской Народной Республики в работе конференции принимали участие делегаты Советского Союза и стран Народной демократии (Чехословакии, Венгрии, Германской Демократической Республики).

Было заслушано около 40 докладов, посвященных разным вопросам электрохимии. Особое внимание было уделено: роли потенциала, возникающего на границе раздела фаз в процессах флотации и хроматографии; вопросу наводораживания металлов и влияния его на механические и магнитные свойства; теории растворов; вопросам электротермодиффузии.

На первом заседании с большим докладом на тему «Электрохимические исследования в Польше в прошлом и в настоящее время» выступил проф. М. Смяловский. Докладчик отметил, что электрохимические работы начали развиваться в Польше в основном после окончания первой мировой войны. Одним из центров научно-исследовательских работ по электрохимии нужно считать лабораторию Ягеллонского университета (Краков), которой руководил в 1920 г. проф. Богдан Шишковский (1873—1931 гг.). Несмотря на то, что Шишковский начал свою научную деятельность в лаборатории крупного профессора-органика Реформатского в Киеве, направление его работ в самом начале имело электрохимический характер. Шишковский занимался вопросом диссоциации органических кислот в зависимости от строения их молекул; в дальнейшем он посвятил свою деятельность установлению закономерностей диссоциации в слабых электролитах. Близкие к этому направлению работы проводились Марьяном Гласко (1921—1939 гг.) в Вильнюском университете. Применяя очень точный метод измерения, Гласко систематически изучал электропроводность и диссоциацию различных веществ в водных и неводных растворах. Затем докладчик остановился на работах профессора Варшавского университета Казимежа Яблчинского, изучившего вопросы теории электролитов, кинетику электродных процессов, явления травления электродов и др.

Проф. Смяловский отметил работы выдающегося польского ученого, работавшего в области электрокинетических явлений, проф. Смолуховского, работы которого послужили стимулом для дальнейших исследований в этом направлении (Г. Лякса в Варшаве, М. С. Гликсели и проф. А. Галэцкий в Познани, особенно отмечены работы проф. Каменского в Кракове). В области полярографии и полярографических методов анализа докладчик остановился на работе проф. Виктора Кемуле, начавшего свою работу в 1935 г. в Львовском университете, а последнее время работавшего на кафедре неорганической химии в Варшавском университете.

Переходя к общей оценке развития электрохимической науки в «старой» Польше, проф. Смяловский отмечает как недостаток — отсутствие тесной связи тематики научно-исследовательских работ с нуждами промышленности. Докладчик отметил, что «тематика наших научно-исследовательских институтов почти постоянно была отражением, не всегда удачным, проблематики, которой занимались западно-европейские научные институты, особенно немецкие». Причинами имевшегося положения проф. Смяловский считает отсутствие заинтересованности исследователей промышленными проблемами, в связи с тем, что большая часть промышленности находилась в руках иностранных капиталистов, которые не только не ставили перед научно-исследовательскими институтами никаких вопросов, но не разрешали проводить работы в лабораториях промышленных предприятий. Далее докладчик приводит примеры того, как американские капиталисты, владевшие цинковой промышленностью в Польше, старались помешать ведению научно-исследовательской работы. Отмечались также интересные факты, указывающие на то, как иностранные капиталисты тормозили развитие электрохимической промышленности в Польше. Так, например, американские предприниматели предложили польскому правительству построить электростанцию при условии, что им будет выплачиваться 80 грошей за один киловатт-час, в то время как себестоимость электроэнергии на электростанциях в Верхней Силезии составляет 1,9 грошей за один киловатт-час.

В заключительной части доклада проф. Смяловский отметил, что после второй мировой войны в Народной Польше произошел огромный скачок в развитии электрохимической промышленности как в количественном, так и качественном отношении. Благодаря тесному сотрудничеству с Советским Союзом и странами Народной Демократии в настоящее время созданы все условия для быстрого развития науки в Польше.

На первом заседании, после сообщения проф. Смяловского, был сделан обзорный доклад Б. Н. Кабановым (Москва) о влиянии специфической адсорбции анионов на скорость и механизм электрохимических процессов. В докладе было проведено разграничение между простым явлением установления адсорбционного потенциала при адсорбции ионов на поверхности диэлектрика и сложным явлением специфической адсорбции ионов на границе металл — раствор электролита, сопровождающимся обменом потенциалопределяющих ионов между фазами. Было показано, что на металлических и металлоподобных (окисных) электродах специфическая адсорбция анионов приводит во многих случаях к резким изменениям скоростей электрохимических процессов; это связано с изменением электрической структуры поверхности электрода.

На конференции были также заслушаны доклады Б. Барановского и его сотрудников, в которых рассматривался ряд вопросов теории диффузии и методы ее определения. Б. Барановский в своем докладе, используя работы Онзагера, рассматривает термодинамическую теорию диффузии применительно к жидким, металлическим сплавам. В докладе Я. Демиховича и Б. Барановского освещался электротермодиффузионный метод определения переноса частиц в водных растворах электролитов и было показано его преимущество перед термогравитационным методом.

М. Сарновский и Б. Барановский сделали сообщение об аномальной упругости пара, наблюдаемой в некоторых трехкомпонентных водных и неводных растворах, заключающейся в том, что упругость пара значительно больше в концентрированных растворах по сравнению с менее концентрированными. Эта аномалия Сарновским и Барановским была названа «антираулевой». Причину этого аномального явления авторы объясняют образованием двойных солей или взаимодействием ионов с молекулами растворителя с образованием сольватов переменного состава.

В докладе «О роли водорода в процессах электроосаждения металлов» К. М. Горбунова (Москва) продемонстрировала материалы, устанавливающие зависимость между механическими, магнитными и оптическими свойствами осадков, их структурой и содержанием в них водорода. На основе обобщения большого экспериментального материала докладчик обосновала необходимость выделения особой группы осадков — неявно кристаллического типа, включающей блестящие осадки хрома, никеля, меди и другие практически важные покрытия. Механизм образования таких осадков принципиально отличен от механизма электрокристаллизации, связанного с периодическим слоеобразованием на гранях кристалла. Включение водорода рассматривается при этом не как причина напряженного состояния осадков, а как следствие нарушенного состояния решетки металла за счет внедрения в нее поверхностно-активных веществ, в частности и гидроокисей, возникающих у катода.

А. Т. Ваграмян (Москва) в своем сообщении отметил роль неоднородности поверхности катода при электроосаждении металлов, показав, что учет активных участков на электроде дает возможность решить ряд практических и теоретических вопросов.

Богдан Каменский (Краков) в своем выступлении осветил роль электрического потенциала, возникающего на границе фаз в процессах адсорбции, флотации и хроматографии. Доклад Каменского был дополнен выступлениями его учеников. Так, В. Валигура изложил сущность потенциометрического метода хроматографии, заключающегося в изменении потенциала микроэлемента при протекании через него жидкости, вытекающей из колонки адсорбента. На ряде примеров докладчиком было показано, что этот метод дает возможность разделить производные пиридина, смесь жирных кислот и др.

Я. Кулявин отметил еще одно характерное свойство микроэлектрода, заключающееся в его высокой чувствительности к газам; им было показано, что, используя это обстоятельство, можно определить следы некоторых газов и паров (иод, бром, хлор, сероводород и др.) в воздухе и азоте. Так, микроэлектрод в случае хлора чувствителен к стотысячным процентам его в воздухе (0,00007%).

По вопросам электрических явлений, сопровождающих процесс флотации, выступил А. Помяновский. Докладчик показал, что флотореагент (ксантогенат) оказывает на потенциал электрода более резкое влияние в кислых растворах по сравнению с щелочными. Изучением потенциала минерала под действием «подавителя» (бихромата калия) дается возможность установить оптимальные соотношения между концентрациями флотореагента и «подавителя».

Доклад В. Кемули (Варшава) был посвящен хроматополярографическому методу и его применению к исследованию неорганических и органических соединений. Докладчик показал, что этот комбинированный метод открывает новые возможности при изучении самых различных типов химических соединений.

С. Лингиель (Будапешт) выступил с докладом на тему — «Исследование распределения молекул и плотностей в растворах электролитов и других двухкомпонентных растворах». Проф. Лани (Будапешт) доложил о результатах проведенной в его лаборатории работы по фосфатированию.

На конференции были заслушаны также работы школы М. Смяловского (Варшава), посвященные вопросам перенапряжения водорода, выяснению механизма наводораживания металлов, влиянию наводораживания на механические свойства металлов и др. В работе А. Крупковского и М. Смяловского приводились экспериментальные результаты по исследованию деформации железной проволоки под влиянием внедряемого при электролизе водорода. В докладе М. Смяловского было показано влияние изменения условий поляризации на хрупкость железа и никеля под действием внедряющегося водорода. В частности, ими отмечено, что хрупкость железа при поляризации в серной кислоте в присутствии мышьяка значительно больше, чем без него; в присутствии же дибензилсульфоксида, наоборот, хрупкость уменьшается. Докладчиком показано, что влияние катодного водорода на механические свойства никеля значительно меньше, чем на железо. Это различное действие водорода автор объясняет неодинаковыми каталитическими свойствами этих металлов в отношении реакции рекомбинации атомов водорода в молекулу. В работе Ю. Фориста и М. Смяловского показано, что хрупкость возникает под влиянием накопления водорода в дефектных местах структуры металла, т. е. в местах включения окисей, сульфидов и др.

В. Пальчевская выступила с сообщением о влиянии некоторых органических веществ и каталитических ядов на перенапряжение водорода на железных и никелевых катодах. Г. Ярмолович в своем выступлении разбирал вопрос о влиянии каталитических ядов на перенапряжение водорода и на выход нитробензола, вольфрамовой кислоты и других веществ при их восстановлении. Л. Козловский (г. Кливице) сделал обстоятельный доклад на тему «О влиянии выделяющегося на катоде водорода на магнитные свойства мягкой стали». С интересным докладом об электродных реакциях, исследуемых методом полярографии, выступил II. Корыта (Прага). Я. Кута (Прага) сделал сообщение о механизме выделения водорода на ртутных электродах.

С. Минц (Варшава) выступил с интересным обзорным докладом по работам, проводимым под его руководством. Основной темой доклада являлись исследования структуры электролитов в зависимости от природы среды оптическими методами: комбинационного рассеяния света, адсорбционного и рефрактометрического. Лех Столярчик в своем докладе обосновал возможность применения адсорбционного спектра для изучения структуры комплексных соединений.

З. Кенцкий на основании исследования строения азотной кислоты при помощи спектра комбинационного рассеяния света приходит к выводу, что нитрирование ароматических соединений происходит не только за счет иона, но и за счет недиссоциированной молекулы азотной кислоты. При этом он считает, что процесс протекает тем легче, чем сильнее поляризационная связь $HO—NO_2$ в данной среде и чем меньше энергии требуется на отрыв протона от ароматического соединения. В. Либусь сделал доклад о сольватации ионов меди и кобальта в воде и в органических растворителях, изученные методом адсорбционных спектров. Г. Ангерштейн (Варшава) изложила свою работу по выяснению механизма катодного распыления свинца, в которой показал, что щелочные металлы на поверхности свинцового катода образуют сплав со свинцом, обуславливающий распыление.

В заключении отметим, что доклады подвергались всестороннему обсуждению, особенно следует указать на активное участие молодежи в дискуссии. Конференция продемонстрировала широкий размах исследовательской работы в области теоретической и прикладной электрохимии Польской Народной Республики. Такие конференции с участием ученых различных стран являются весьма полезными для широкого обмена опытом между учеными и несомненно будут способствовать плодотворному развитию науки.

Профессор
А. Т. Ваграмян

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

ПОПРАВКА

В № 1 журнала за 1956 г. на стр. 51 1-я строка снизу напечатано

$$-CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}CH_2$$

следует читать

$$-CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}CH_3$$

Подписано в печать 7.III. 1956 г. Т-02609. Формат бумаги $70 \times 108^{1}/_{16}$ Бум. л. 4
Печ. л. 10,96 + 1 вклейка. Уч.-изд. л. 11,6. Тираж 3800 экз. Заказ 14
2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 10 руб. 50 коп.